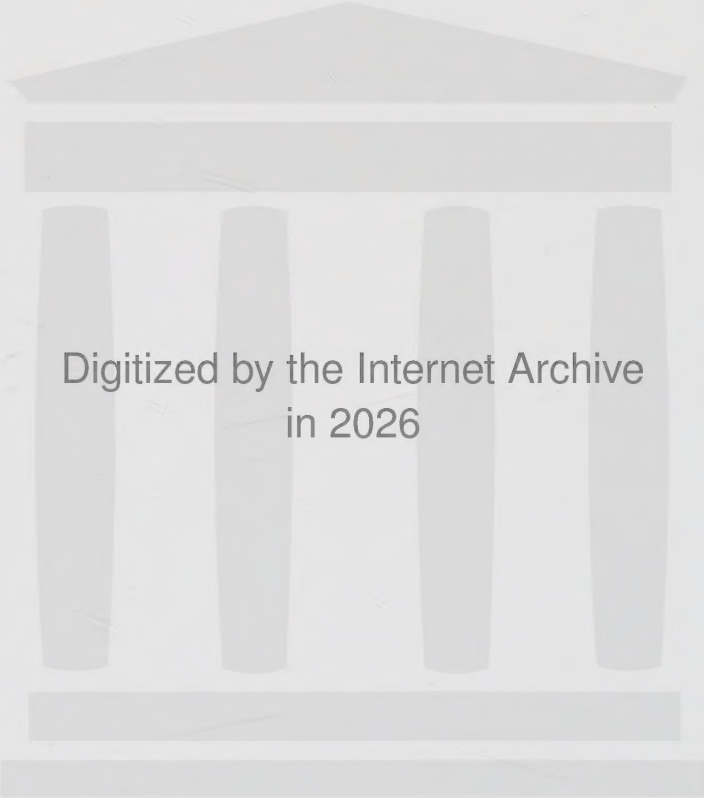


**FELDEFFEKTMESSUNGEN AN REINEN UND MIT
GAS BELEGTEN AUFDAMPFSCHICHTEN**

von
Hans-Ulrich Finzel
aus
Suhl / Thüringen

1976 № 4 67



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0046

FELDEFFEKTMESSUNGEN AN REINEN UND MIT GAS BELEGTEN AUFDAMPFSCHICHTEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans-Ulrich Finzel

aus

Suhl / Thüringen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.1976

Vorsitzender der Promotionskommission:

Erstberichterstatte:

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. H. Remmert

Priv. Doz. Dr. P. Wißmann

Professor Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1974 bis Juni 1976 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Ich danke Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge bei der experimentellen Durchführung und für seine Bemühungen bei der Deutung der Ergebnisse. Mein Dank gilt auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

	Literaturverzeichnis	4
	Abkürzungen	10
1.	<u>Einleitung</u>	12
2.	<u>Apparativer Aufbau und Meßverfahren</u>	14
2.1	Die Meßzelle	14
2.2	Das Meßverfahren	19
3.	<u>Auswertung und Theorie</u>	23
4.	<u>Messungen an Germaniumfilmen</u>	29
4.1	Einfluß der Schichtdicke	35
4.2	Einfluß der Temperung	44
4.3	Einfluß der Frequenz	46
4.4	Einfluß der Gasadsorption	48
4.5	Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Schichtdicke	54
5.	<u>Messungen an Metallfilmen</u>	60
5.1	Grundlegendes	60
5.2	Messungen an Nickelfilmen	63
5.21	Der Leitungsmechanismus in ultradünnen Nickelfilmen	65
5.22	Der Widerstandstemperaturkoeffizient (WTK)	67
5.23	Einfluß der Gasadsorption auf den Feldeffekt	71
5.24	Einfluß der Gasadsorption auf das Widerstandsverhalten	77
6.	<u>Messungen an Kupfer-, Silber- und Goldfilmen</u>	81
7.	<u>Zusammenfassung</u>	86

Literaturverzeichnis

1. G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. (1970)
2. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band I, wiss. Verlagsge-
sellschaft, Stuttgart 1950, S. 13 ff
3. G. Wedler und P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1537
4. P. Wißmann
Thin Solid Films 6 (1970) R 67
5. P. Wißmann und Y. Summa
Vakuum-Technik 22 (1973) 116
6. P. Wißmann
Springer Tracts in Modern Physics 77 (1975) 1
7. G. Wedler und M. Fouad
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40 (1964) 1
8. G. Wedler, Ch. Wölfling und P. Wißmann
Surface Sci. 24 (1971) 302
9. G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1444
10. G. Wedler, H. Papp und G. Schroll
Surface Sci. 44 (1974) 463
11. J. Bagg, F. C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1071
12. D. F. Klemperer und F. C. Stone
Proc. Roy. Soc. (London) A 243 (1957) 375
13. J. T. Yates und T. E. Madey
J. Chem. Physics 54 (1971) 4969
14. J. Lapoujoulade
J. Chim. Physique 68 (1971) 73
15. W. Shockley und G. L. Pearson
Phys. Rev. 74 (1948) 232
16. H. C. Montgomery und W. L. Brown
Phys. Rev. 103 (1956) 865

17. W. H. Brattain und C. G. B. Garret
Bell System tech. J. 34 (1955) 129
18. J. Kötter
Dissertation, Hannover (1967)
19. G. Woltmann
Dissertation, Hannover (1973)
20. C. H. Ling
Thin Solid Films 15 (1973) 103 - 114
21. I. A. Karpovitsch
Sov. Phys. Solid State (USA) 13 (1971) 228
22. H. Pagnia
Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 121
23. H. C. Montgomery
Phys. Rev. 106 (1957) 441
24. H. Flietner und G. Hundt
Phys. Stat. Sol. 3 (1963) 108
25. H. J. Juretschke
Surface Sci. 2 (1964) 40 - 47
26. H. J. Juretschke
Surface Sci. 5 (1966) 111 - 119
27. A. Berman
Thesis, Polytech. Inst. Brooklyn, N. Y., USA (1971)
28. Ch. Wölfling
Dissertation, Hannover (1964)
29. W. Wiebauer
Dissertation, Erlangen (1974)
30. O. Madelung
Grundlagen der Halbleiterphysik, Springer-Verlag,
Berlin (1970) S. 130
31. E. Spenke
Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin
(1956) S. 73 ff
32. A. Many, Y. Goldstein und N. B. Grover
Semiconductor Surfaces, North-Holland Publ. Comp.,
Amsterdam (1971) S. 109 ff

33. D. R. Frankl
Electrical Properties of Semiconductor Surfaces,
Pergamon Press, Oxford (1967) S. 104
34. A. Many, Y. Goldstein und N. B. Grover
Semiconductor Surfaces, North-Holland Publ. Comp.,
Amsterdam (1971) S. 212
35. E. Spenke
Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin
(1956) S. 26 und 293
36. D. R. Frankl
Electrical Properties of Semiconductor Surfaces,
Pergamon Press, Oxford (1967) S. 44 ff
37. D. Geist
Eigenschaften homogener Halbleiter, Verlag Vieweg,
Braunschweig (1969) S. 5 und 133
38. M. Kruehl
Dissertation, Hannover (1961)
39. H. Fischer
Mikrochemie 8 (1930) 319
40. G. G. E. Low
Proc. Phys. Soc. B 68 (1955) 10, 1154
41. H. Flietner
Eigenschaften gewöhnlicher Halbleiter, Heinrich-
-Hertz-Institut der Deutschen Akademie der Wissen-
schaften, Berlin-Adleshof (1962) S. 221 ff
42. R. Paul und H. Reiner
Probleme der Festkörperelektronik 3 (1971) VEB Halb-
leiterwerk Frankfurt/Oder
43. H. Teichmann
Halbleiter, BI-Taschenbuch, Mannheim (1969) S. 78
44. D. R. Frankl
Electrical Properties of Semiconductor Surfaces,
Pergamon Press, Oxford (1967) S. 23
45. B. W. Sloope und C. O. Tillier
J. Appl. Phys 38 140 (1967)
46. J. E. Parrott
Proc. Phys. Soc. 85 (1965) 1143

47. K. C. Chopra
Thin Film Phenomena , McGraw-Hill, New York (1969)
S. 438 ff
48. J. N. Zemel in:
The Use of Thin Films in Physical Investigations,
London (1966) S. 328 ff
49. H. Berger, W. Kahle und G. Jaeniche
Proc. II Colloquium on Thin Films, Budapest (1967)
S. 408
50. H. Gentsch
Z. Phys. Chem., Frankfurt 24 (1960) 55
51. F. Meyer und M. J. Sparnaay in:
Surface Physics of Phosphors and Semiconductors,
Academic Press (1975) S. 331
52. D. Frankl
Electrical Properties of Semiconductor Surfaces,
Pergamon Press, Oxford (1967) S. 142
53. C. G. Garret
Phys. Rev. 107 (1957) 478
54. K. Hauffe und R. Stechemesser
Zur Adsorption und Katalyse an Halbleiter-Katalysa-
toren, Walter de Gruyter, Berlin (1960) S. 1 ff
55. A. H. Boonstra
Philips Res. Rep. Suppl. 3 (1968)
56. M. J. Sparnaay, A. H. Boonstra und J. van Ruter
Surface Sci. 2 (1964) 57
57. K. Fuchs
Proc. Camb. Phil. Soc. 34 (1938) 100
58. A. Many, Y. Goldstein und N. B. Grover
Semiconductor Surfaces, North-Holland Publ Comp.,
Amsterdam (1971) S. 57
59. G. Busch und H. Schade
Vorlesungen über Festkörperphysik, Stuttgart (1973)
S. 402
60. H. Geiger
Diplomarbeit, U Erlangen-Nürnberg (1975)

61. F. Forstmann
Z. Phys. 235 (1970) 69
62. J. W. Geus in:
J. R. Anderson (ed): Chemisorption and Reactions on
Metallic Films, vol. 1, Academic Press (London) 1971,
S. 327 ff
63. P. Rudolf
Dissertation, Erlangen (1976)
64. T. J. Coutts
Electrical Conduction in Thin Metal Films, New York
(1974) S. 95 ff
65. C. A. Neugebauer M. B. Webb
J. Appl. Phys. 33 (1963) 74
66. P. Sheng und B. Abeles
Phys. Rev. Letters 28 (1972) 34
67. O. A. Panchenko
Ukr. Fiz. Zh. 11 (1966) 1140
68. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Band II, wiss. Verlags-
gesellschaft, Stuttgart 1955, S. 184 ff
69. W. Klose
Kleine Einführung in die moderne Festkörperphysik,
Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974, S. 40
70. J. M. Ziman
Electrons in Metals, Taylor and Francis Ltd. (1962)
S. 20 ff
71. W. Fischer
Dissertation, Erlangen (1976)
72. W. Finkelburg
Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag,
Berlin (1962) S. 467
73. V. B. Sandomirskij
Soviet. Physics JETP, 25, 1 (1967) S. 101
74. K. L. Chopra
Thin Film Phenomena, McGraw-Hill Comp., New York
(1969) S. 439 - 440

- 75. D. C. Larson in:
Physics of Thin Films, vol. 6, Academic Press (1971)
S. 137 ff
- 76. H. Schneck
persönliche Mitteilung
- 77. S. Ritz
Dissertation, Erlangen (1975)
- 78. P. Wißmann
Thin Solid Films, 5 (1970) 329 - 338
- 79. J. Horiuti und T. Toya in:
M. Green (ed): Solid State Surface Science, Marcel
Dekker, New York (1969) S. 1 ff
- 80. W. Kirstein
Dissertation, Hamburg (1974)
- 81. G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1452
- 82. K. L. Chopra
Thin Film Phenomena, McGraw-Hill Comp., New York
(1969) S. 369
- 83. F. J. Bröcker
Diplomarbeit, Hannover (1964)

Abkürzungen

$\Delta\sigma$	Oberflächenleitfähigkeit
l	Länge des Films
b	Breite des Films
A	Fläche des Films
I_F	Gleichstrom durch den Film
ΔU	Wechselspannungssignal
U_0	Gleichspannung am Film
E	elektrisches Feld am System Schieber - Bodenplatte
U_F	Sinusförmige Wechselspannung
a	Abstand Schieber - Bodenplatte
C	Kapazität des Kondensators Schieber - Bodenplatte
ΔQ	auf dem Film influenzierte Ladungsmenge pro cm^2
μ_{FE}	Feldeffektbeweglichkeit
$\Delta\sigma_{min}$	Minimum der Oberflächenleitfähigkeit
ΔQ_{min}	Ladungswert bei $\Delta\sigma_{min}$
$\mu_{n,p}$	Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen
$\Delta N, \Delta P$	Überschußladungen infolge der Influenz
N, P	Konzentration der Elektronen und Defektelektronen
n_i	Eigenleitungskonzentration der Elektronen bei Zimmer- temperatur
d	Schichtdicke des Films
e	Elementarladung
$\Delta N_{min}, \Delta P_{min}$	Überschußladungen bei $\Delta\sigma_{min}$
μ_{max}	Steigung der Feldeffektkurve bei $\Delta Q = \pm \Delta Q_{max}$
ΔR	zum Signal ΔU äquivalente Widerstandsänderung
R	Filmwiderstand
ρ	spez. Widerstand des Films
$\Delta \rho$	spez. Widerstandsänderung
l_0	freie Weglänge der Elektronen
ρ_0	spez. Widerstand für $d \rightarrow \infty$
θ_0	Streuwinkel
ε	D. K. des Germaniums
ε_0	Influenzkonstante
k	Boltzmannkonstante
T	Temperatur in Kelvin

L_D	Debye-Länge
ν	Frequenz des Elektrischen Feldes
ΔE	Aktivierungsenergie
$K_{1,2,3}$	charakteristische Konstanten
D	Kristallitgröße
n	Belegung der Filmoberfläche
d_k	kritische Schichtdicke
ϵ_F	Fermienergie
m_e	effektive Masse der quasi-freien Elektronen im Metall

1. Einleitung

Bei der Untersuchung der Primärprozesse bei der heterogenen Katalyse spielt die Adsorption von Gasen an Halbleitern und Metallen eine wichtige Rolle. Um die gemessenen Adsorptionseffekte richtig deuten zu können, ist eine detaillierte Kenntnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Adsorbens sehr wichtig. Da schon kleinste Verunreinigungen der Oberfläche diese Eigenschaften erheblich verändern, ist es vorteilhaft, saubere Oberflächen durch Aufdampfen dünner Schichten im Ultrahochvakuum zu erzeugen (1, 2).

In früheren Arbeiten sind solche Adsorptionsuntersuchungen insbesondere an katalytisch wichtigen Übergangsmetallen, wie z. B. Nickel durchgeführt worden. Als Meßmethoden dienten z. B. Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugung (3, 4) und der Beugung langsamer Elektronen (5), sowie Messungen des elektrischen Widerstands (6, 7), des Austrittspotentials (8), der Thermokraft (9), der Adsorptionswärmen (10 - 12) und der Desorptionsspektren (10, 13, 14).

Eine weitere Meßmethode, die Aussagen über die elektronischen Eigenschaften der Adsorptionsphase sowohl bei Metall- als auch bei Halbleiteroberflächen liefern kann, ist der Feldeffekt. Bei diesem wird, analog zum Halleffekt, ein elektrisches Wechselfeld senkrecht zur Oberfläche angelegt. Die durch die Influenz entstehenden zusätzlichen freien Ladungen an der Oberfläche beeinflussen nun die Leitfähigkeit in dem Film, was einer Messung leicht zugänglich ist.

Grundlegende Arbeiten über den Feldeffekt gibt es schon in hinreichender Zahl an kompakten Halbleitern wie Germanium (15 - 19) und III-V-Verbindungen (20 - 22). Messungen über den Einfluß der Gasadsorption liegen für kompakte Halbleiter ebenfalls vor (18, 23, 24), jedoch sind die Untersuchungen noch zu wenig systematisch durchgeführt worden, um qualitative Aussagen z. B. über den elektrischen Leitungsmechanismus in Filmen zu erhalten. In der Literatur findet man nur sehr

wenig Arbeiten, die Feldeffektmessungen an Aufdampfschichten beschreiben (20, 25 - 27). Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, die Aussagekraft der Methode bei dünnen Halbleiter- und Metallschichten kritisch zu überprüfen. Dabei wird besonders Wert auf gute Ultrahochvakuumbedingungen während des Aufdampfens gelegt, um weitgehend saubere Oberflächen zu gewährleisten, die dann in definierter Weise mit Gas belegt werden können.

Im Anschluß an frühere Arbeiten (1, 6) soll zunächst im wesentlichen die Schichtdickenabhängigkeit des Feldeffekts untersucht und mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen gedeutet werden.

2. Apparativer Aufbau und Meßverfahren

Das für das Aufdampfen der Filme erforderliche Ultrahochvakuum wird mit Hilfe einer selbstgebauten UHV-Apparatur aus Duranglas 50 mit zwei hintereinandergeschalteten Quecksilberdiffusionspumpen erzeugt. Die Wirkungsweise dieser Anlage ist in früheren Arbeiten bereits ausführlich beschrieben (28, 29). Das entsprechende Blockschaltbild zeigt noch einmal Abb. 1.

Mit dieser Ganzglasapparatur läßt sich bei mehrfachem und längerem Ausheizen ein Restgasdruck im 10^{-10} Torr-Bereich erzielen.

2.1 Die Meßzelle

Die eigentlichen Feldeffektmessungen werden mit der in Abb. 2 schematisch dargestellten zylinderförmigen Zelle von 130 mm Länge und 80 mm Durchmesser ausgeführt. Die Zelle ist aus Duranglas 50 gefertigt und enthält am unteren Ende sechs Quetschfüße (in der Abbildung mit Q_3 bezeichnet), die beglaste Wolframsteher tragen. An den Wolframstehern ist über isolierende Glasperlen GP die aus Platin bestehende Bodenplatte B angepunktet. Auf der Platte befindet sich der Glasträger T (Maße: 21 x 26 x 0,15 mm³), der noch einmal im Detail in Aufsicht bzw. Seitenansicht in Abb. 3 bzw. Abb. 4 dargestellt ist. Auf den Träger wird zunächst an beiden Enden in Querrichtung in einer getrennten Apparatur über eine Schablone eine Chromschicht aufgedampft. Auf diese Weise soll ein guter Übergang vom Kontakt zum aufgedampften Film gewährleistet werden. Der Widerstand der Chromschicht liegt stets bei 15 Ω bis 20 Ω , was gegen die sehr hochohmigen Filmwiderstände zu vernachlässigen ist.

Die genaue Anordnung der Bodenplatte B mit Glashalter GH, Träger T und den Kontaktschuhen zur Stromleitung entnimmt man der Abb. 4. Die Kontaktschuhe bestehen aus Platin und werden von den Glashaltern GH durch Schrauben auf die Chrom-

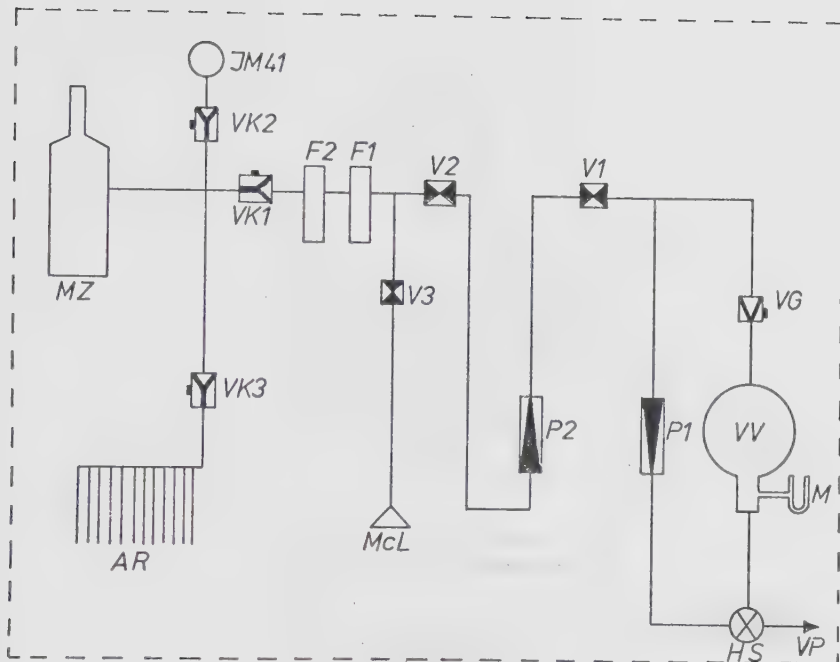


Abb. 1 Blockdiagramm der UHV-Apparatur

- | | |
|-----|------------------------------|
| VP | Vorpumpe |
| HS | Hahnsystem aus Schliffhähnen |
| M | Manometersicherung |
| VV | Vorvakuumkolben |
| VG | Glockenventil |
| V | Quecksilberstandventil |
| VK | Poliertes Kugelschliffventil |
| McL | McLeod Manometer |
| F | Kühlfalle |
| IM | Ionisationsmanometerröhre |
| AR | Ampullenrechen |
| MZ | Meßzelle |

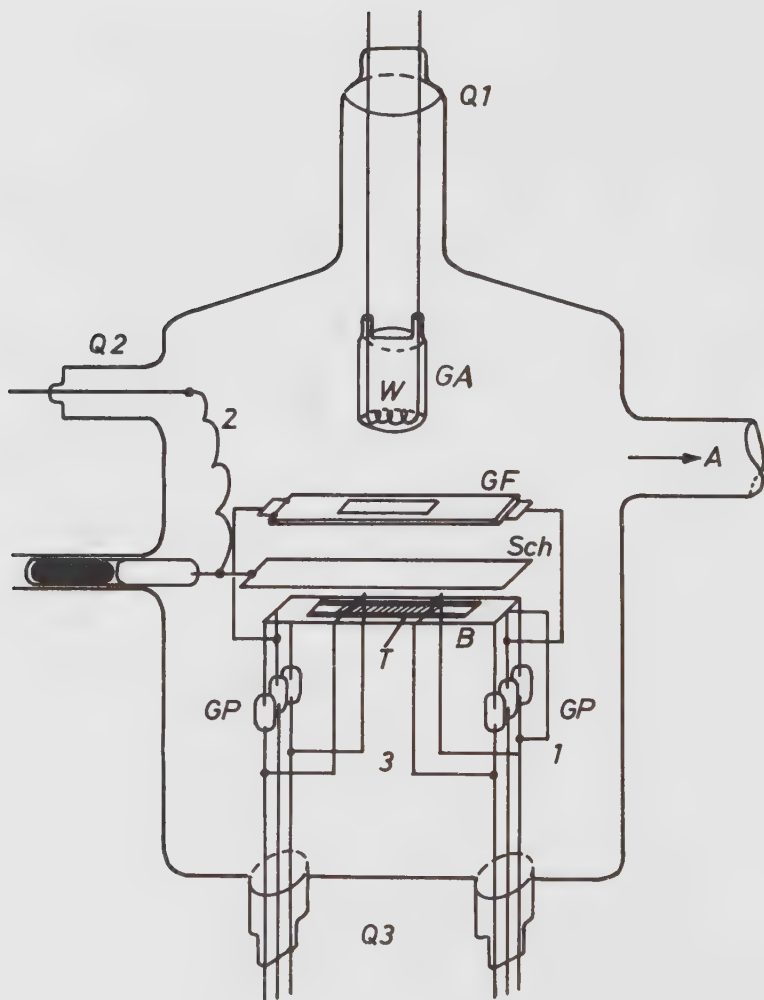


Abb. 2 Die Meßzelle

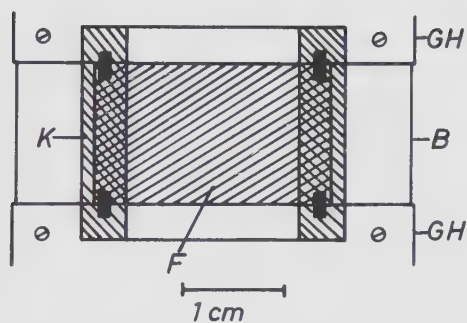


Abb 3 Bodenplatte mit Träger und Film in Draufsicht

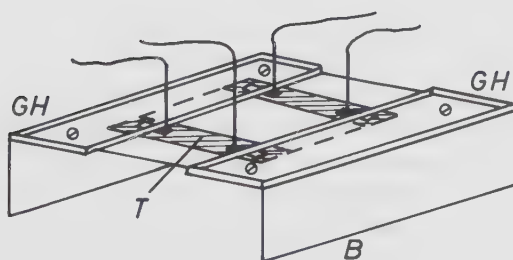


Abb. 4 Bodenplatte mit Träger und Film in Seitenansicht

kontaktschicht des Trägers T gepreßt. Die Zuleitungen (Leitung 3) werden über isolierte Steher der Quetschfüße Q_3 nach außen geführt. Der Isolationswiderstand liegt oberhalb $5 \text{ T}\Omega$, wie mit Hilfe eines Digitalohmmeters der Firma Keithley nachgeprüft wurde.

Die Glashalter GH haben noch einen weiteren Zweck: sie sollen als Abstandsstücke für den Schieber Sch aus Platin dienen. Dieser Schieber Sch wird mittels eines Magneten über den Träger T bzw. den Film geschoben. Die Abstandsstücke sorgen dafür, daß der Schieber gleichmäßig aufliegt und das System Bodenplatte - Schieber einen ebenen Plattenkondensator mit definiertem Abstand bildet. Der Schieber Sch ist mit einem flexiblen Platindraht (Leitung 2) über den Quetschfuß Q_2 nach außen elektrisch verbunden. Die andere Feldplatte, die Bodenplatte B, ist über den Platindraht (Leitung 1) mit einem Steher verbunden, der über den Quetschfuß Q_3 nach außen führt. Der Abstand Bodenplatte - Schieber beträgt $0,8 \text{ mm}$, der Abstand Filmoberfläche - Schieber $0,65 \text{ mm}$.

Aufgedampft wird aus einer Wendel W, die an zwei Wolframsternen angepunktet ist. Diese führen über den Quetschfuß Q_1 nach außen. Im Falle von Ge, Au, Ag und Cu dient als Wendel ein $0,3 \text{ mm}$ dicker Wolframdraht, der mit kleinen Körnern bzw. Reitern des entsprechenden spektralreinen Materials bestückt ist. Im Falle des Nickels wird direkt aus einer Wendel aus spektralreinem Nickeldraht ($0,3 \text{ mm } \emptyset$) abgedampft. Vor dem eigentlichen Aufdampfen wurde stets ein Vorfilm abgedampft, wobei der Schieber über den Träger geschoben war. Es ist also nicht notwendig, einen Vorfilm in einer gesonderten Zelle abzdampfen. Um sicherzugehen, daß die Filmgeometrie bei allen Messungen dieselbe ist ($\text{Rechteck } 14 \times 17 \text{ mm}^2$), wurde ein Glasfenster GF als Maske verwendet. Die Glasabschirmung GA soll verhindern, daß die übrigen Teile der Meßzelle mitbedampft werden.

Über das Ansatzstück A wird die Meßzelle an die UHV-Apparatur angeschmolzen. Die Zugabe von Kohlenmonoxid erfolgt mit

Hilfe von Zertrümmerungsventilen aus Ampullen, die zuvor an einem gesonderten Pumpstand mit einer genau dosierten Kohlenmonoxidmenge abgefüllt worden waren.

Die prinzipielle Schwierigkeit der beschriebenen Anordnung liegt darin, daß das zu adsorbierende Gas ungehinderten Zutritt zu der Filmoberfläche haben muß. Der Abstand Film - Schieber muß also relativ groß gewählt werden, so daß die Feldstärke im Kondensator Schieber - Bodenplatte nur verhältnismäßig kleine Werte erreicht. Um dies auszugleichen, muß deshalb eine große Feldspannung an die Elektroden angelegt werden. Eine Anordnung anderer Autoren (16 - 19), bei der die Elektrode, die dem Schieber entspricht, fest auf die zu untersuchende Probe gepreßt wird, wobei als Isolation eine dünne Dielektrikumsschicht dient, ist im vorliegenden Fall also nicht zu verwenden.

2.2 Das Meßverfahren

Das Meßverfahren läßt sich an Hand des in Abb. 5 dargestellten Blockschaltbildes erläutern.

Zwischen dem Schieber und der Bodenplatte liegt eine niederfrequente sinusförmige Wechselspannung an, wobei die Bodenplatte geerdet ist. Auf diese Weise ist ein definierter Nullpunkt für die Ladungseichung gewährleistet. Die Spannungsversorgung liefert ein Sender 1 (Dana Laboratories Nr. 7030), der eine variable Spannung (max. 15 V_{ss}) und variable Frequenz (0 - 10 MHz) abgibt. Über eine Verstärkereinheit V kann so am Kondensatorsystem Schieber - Bodenplatte eine stufenlos regelbare Wechselspannung bis 3000 V_{ss} eingestellt werden. Die Frequenz kann nur im Bereich von 500 Hz bis 2500 Hz verändert werden, ohne daß störende Oberschwingungen auftreten.

Die Wechselspannung influenziert auf der Filmoberfläche eine sich periodisch ändernde Ladung und bewirkt damit in der Raumladungszone (bei Halbleitern) bzw. der Oberflächenrandschicht (bei Metallen) eine zusätzliche, mit gleicher Fre-

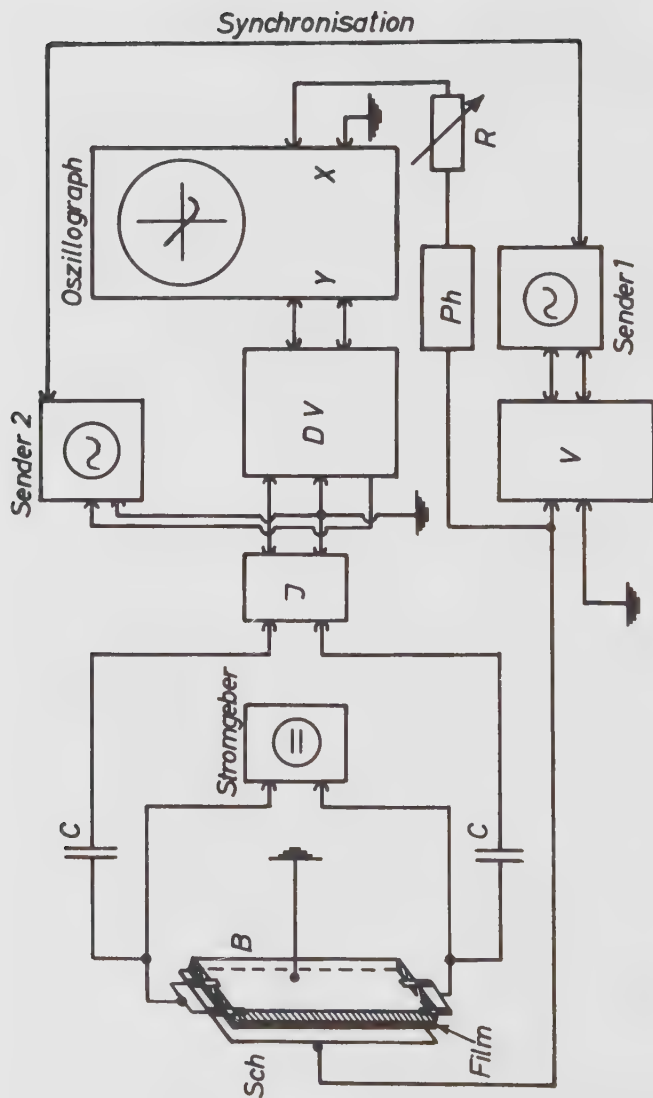


Abb. 5 Blocksaltbild der elektronischen Mesanordnung

quenz veränderliche Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$. Zur Messung der entsprechenden Widerstandsänderung ΔR wird längs des Films über die 4 Kontakte ein konstanter Gleichstrom I_F geschickt. Das geschieht durch einen Stromgeber, der von einer Anodenbatterie Pertrix 300 V gespeist wird, mit diesem lassen sich Ströme bis zu 50 μA stufenlos einregeln. Es werden nur Ströme bis zu diesem Maximalwert verwendet, da höhere Stromstärken zu einer zu starken Erwärmung des Films führen würden. Außerdem gibt es Anzeichen dafür, daß ein zu großer Strom zusätzliche Ladungsträger im Halbleiter injiziert (20, 30).

Der Spannungsabfall $\Delta U = \Delta R \cdot I_F$ wird mittels eines Differenzverstärkers DV (Tektronix 3A9) auf die Y-Achse eines Oszillographen (Tektronix R 564) gegeben. Moduliert wird diese Spannung auf der X-Achse durch dieselbe Sinusspannung, die am Kondensatorsystem anliegt. Das Potentiometer R und der von 0° bis 180° regelbare Phasenschieber Ph dienen zur Herabsetzung der hohen Feldspannung am Oszillographen bzw. zum Einstellen des Phasenunterschieds Null in der X- und Y-Ablenkung.

Die zwei Kondensatoren C zwischen Stromgeber und Differenzverstärker dienen als Gleichstromfilter. Berücksichtigt werden muß weiterhin die Tatsache, daß ein Wechselfeld in einem Plattenkondensator einen Verschiebungsstrom hervorruft. Dieser ist abhängig von der Größe des Feldes und macht sich als Spannungsabfall ΔU_s am Oszillographen zusätzlich zum Feldeffektmeßsignal ΔU bemerkbar, wobei noch gilt $\Delta U_s \gg \Delta U$. Daher ist es notwendig den Verschiebungsstrom zu kompensieren. Dies geschieht dadurch, daß ein Sender 2 (Heathkit Wave Generator) genau die Sinusspannung ΔU_s an den anderen Eingang des Differenzverstärkers DV liefert. Wegen der Wirkungsweise von DV erscheint dann bei stromlosem Betrieb ($I_F = 0$) und eingeschaltetem Feld auf dem Oszillographen bei gut durchgeführtem Abgleich die Nulllinie.

Weitere Maßnahmen zur Erhöhung der Meßgenauigkeit ergeben

sich aus folgenden Überlegungen:

1. Alle Germaniumfilme haben Widerstände im Bereich von 1 M Ω bis 50 M Ω . Diese liegen parallel zum Differenzverstärker DV mit einem Eingangswiderstand von 1 M Ω . Es ist deshalb empfehlenswert, durch einen Impedanzwandler J die Widerstände der Filme an den Eingangswiderstand des Differenzverstärkers DV anzupassen. Eine Verfälschung des Meßwertes AU kann ausgeschlossen werden, da der Impedanzwandler praktisch keine Spannungsverstärkung liefert.
2. Die Abschirmung des elektronischen Aufbaus von äußerem Störungen gelingt, indem man die Meßleitungen vom Film zum Differenzverstärker DV möglichst kurz hält und BNC-Kabel verwendet.
3. Beim Abgleich des Verschiebungsstroms verbleibt im stromlosen Fall ($I_F = 0$) eine Restspannung von etwa 20 mV, das entspricht bei einem maximalen Meßsignal von etwa 1 V bei Halbleitern einem Fehler von 2%. Bei Metallen beträgt das Meßsignal etwa 200 mV, hier ist der Fehler also 10%.
4. Die Übergänge zwischen Kontaktschicht und Film scheinen im Falle der Halbleiterfilme etwas problematisch. Es könnten sich sogenannte Schottky-Kontakte (31) bilden. Dies wird aber im vorliegenden Fall dadurch verhindert, daß als Kontaktmaterial Chrom verwendet wird, welches eine große Austrittsarbeit (4,5 eV) besitzt. Es tritt dann beim Übergang Metall - Halbleiter eine Anreicherungsrandschicht unter der Oberfläche des Halbleiters auf. Diese zeigt mit guter Näherung ohmsches Verhalten bei der Stromleitung (30).

Bei der Messung wird im einzelnen so vorgegangen:

1. Einstellen eines bestimmten Feldes am Film durch Regeln der Feldspannung U_F .
2. Bei ausgeschaltetem Stromgeber ($I_F = 0$) wird der Verschiebungsstrom durch Aussteuern von Amplitude und Frequenz des Kompensationssenders 2 abgeglichen.
3. Einstellen eines Stromes I_F .
4. Feldeffektkurve wird auf dem Oszillographen sichtbar gemacht und photographiert.

5. Nach jeder Messung wird die Zelle aufgesprengt, sorgfältig gereinigt und ein neuer kontaktierter Glasträger eingesetzt.

3. Auswertung und Theorie

Die wesentliche Meßgröße ist das Wechselspannungssignal ΔU , das auf der Y-Ablenkung des Oszillographen erscheint. Dies läßt sich wegen $\sigma \sim \frac{1}{U}$ leicht in eine Oberflächenleitfähigkeit (32)

$$|\Delta \sigma| = \frac{1}{b} \cdot I_F \cdot \frac{\Delta U}{U_0^2} \quad (1)$$

I_F = Gleichstrom durch den Film

l, b = Länge und Breite des Films

umrechnen. (l und b werden jeweils nach Beendigung einer Meßreihe und Belüften der Zelle mit der Schublehre ausgemessen). U_0 ist der Gleichspannungsanteil, der entsteht, wenn der Strom I_F durch den Film fließt. Anzumerken ist, daß die Oberflächenleitfähigkeit $\Delta \sigma$, obwohl sie eine spezifische Leitfähigkeit ist, die Dimension Ω^{-1} besitzt. Auf die X-Ablenkung des Oszillographen wird das senkrecht zur Filmoberfläche angelegte elektrische Wechselfeld E gegeben. Die Feldstärke E berechnet sich aus der Feldspannung U_F gemäß

$$E = \frac{U_F}{a} \quad (2)$$

wobei a der Abstand Schieber - Bodenplatte ist. Dabei wird angenommen, daß der Film das Feld nicht merklich beeinflusst. Wegen der geringen Schichtdicken der Filme ist dies sicherlich gerechtfertigt. Aus der Kapazität $C = 10 \text{ pF} \pm 1 \text{ pF}$ des Plattenkondensators, gemessen mit einer Kapazitätsmeßbrücke Universal Bridge TF 2700 der Firma Marconi Instr., läßt sich nach

$$\Delta Q = \frac{C E a}{A} \quad (3)$$

$A = l \cdot b = \text{Fläche des Films}$

die influenzierte Ladungsmenge ΔQ pro cm^2 Filmoberfläche berechnen. Die Ladungsmenge ΔQ ist damit zum Feld E direkt proportional. Der Zusammenhang zwischen der influenzierten Ladungsmenge und der Änderung der Oberflächenleitfähigkeit wird auf dem Oszillographen sichtbar gemacht. Die Gestalt der so erhaltenen Feldeffektkurven $\Delta \sigma = f(\Delta Q)$ ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Aus diesen Kurven lassen sich folgende charakteristische Größen bestimmen:

1. Die sogenannte Feldeffektbeweglichkeit⁺ μ_{FE} . Sie wird aus der Steigung der Feldeffektkurve im Ladungsnullpunkt $\Delta Q = 0$ (33) ermittelt:

$$\mu_{FE} : = - \left. \frac{d\Delta \sigma}{d\Delta Q} \right|_{\Delta Q = 0} \quad (4)$$

Das Vorzeichen der Feldeffektbeweglichkeit gibt die Art der Majoritätsladungsträger an und zwar gilt

$$\begin{aligned} \mu_{FE} &< 0 \text{ für p-Leitung und} \\ \mu_{FE} &> 0 \text{ für n-Leitung.} \end{aligned}$$

Daraus folgt sofort, daß der rechte Zweig der Kurven in Abb. 6 Defektelektronenleitung repräsentiert, der linke dagegen Elektronenleitung.

2. Das Minimum $\Delta \sigma_{\min}$ der Oberflächenleitfähigkeit. Die Lage dieses Minimums bezüglich der dazu aufgetragenen Influenzladung $\Delta Q_{\min}$ kann unmittelbar aus den Meßkurven entnommen werden und liefert Aussagen über die Ladungsträgerkonzentration in der Filmoberfläche.
3. Die Steigungen der beiden Kurvenäste links und rechts des Minimums. Sofern die Kurve über einen hinreichend großen Ladungsbereich ermittelt wurde, liefern die Steigungen im linearen Kurvenbereich unmittelbar die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Defektelektronen.

⁺ Dieser Name rührt daher, daß diese Größe die Dimension einer Beweglichkeit besitzt.

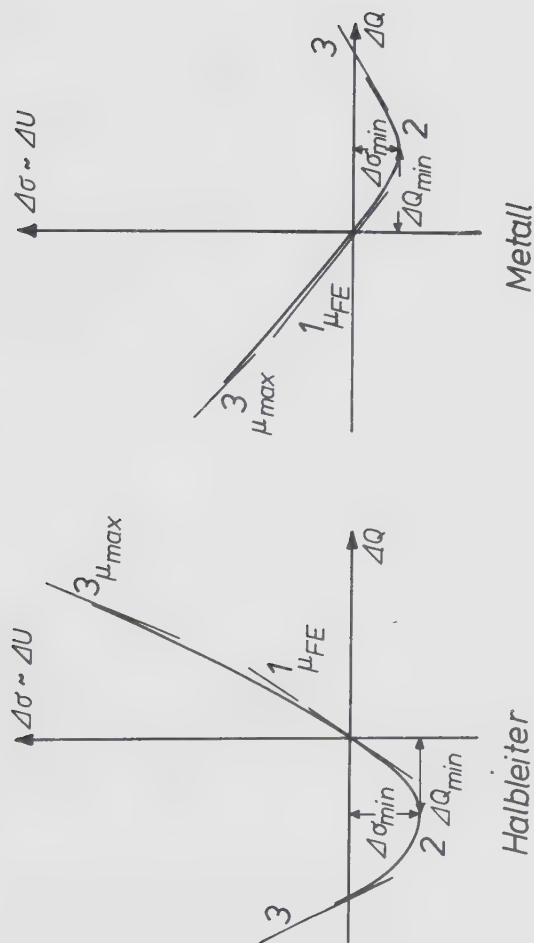


Abb. 6 schematische Darstellung der Feldeffektkurven für Halbleiter und Metall

Bei der Berechnung der Feldeffektkurven geht man zweckmäßigerweise von folgender Definition der Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ aus (34):

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \quad (5)$$

μ_n, μ_p = Beweglichkeiten der Elektronen und
Defektelektronen im Film

$\Delta N, \Delta P$ = Überschußladungen⁺ infolge der Influenz

Wie später noch ausführlich gezeigt werden wird, ist der Abschirmradius für die Influenzladungen (Debye-Länge L_D) bei den hier untersuchten Filmen stets klein gegenüber der Schichtdicke. Man kann deshalb davon ausgehen, daß die Oberflächenleitfähigkeit nur in der Raumladungszone des Films wirksam ist und die Verhältnisse etwa denen eines kompakten Halbleiters entsprechen. Die Überschußladungen ΔN und ΔP in Gl.(5) sind wegen des Massenwirkungsgesetzes (35)

$$(N + \Delta N)(P + \Delta P) = n_i^2 \cdot d^2 \quad (6)$$

N, P = Konzentration von Elektronen bzw.
Defektelektronen

n_i = Eigenleitungskonzentration der Elektronen
im Germanium

d = Schichtdicke

miteinander verknüpft. Die Konzentrationen N und P , sowie n_i sind für einen in bestimmter Weise aufgedampften Halbleiterfilm bei konstanter Meßtemperatur eine materialspezifische Größe. Dabei muß darauf geachtet werden, daß das elektrische Feld keine zusätzlichen Ladungsträger freisetzt und daß

⁺ Die Dimension von ΔN und ΔP ist cm^{-2} , da die Zahl der Ladungsträger pro Flächeneinheit berechnet wird. Um dies zu verdeutlichen, werden zur Beschreibung große Buchstaben verwendet. Die Volumenkonzentration und damit einen Vergleich mit der Ladungsträgerkonzentration n_i im kompakten Material erhält man, indem ΔN bzw. ΔP durch die Schichtdicke d des Films dividiert wird.

der Meßstrom I_P längs des Films keine Ladungsträgerinjektion hervorruft. Ersteres ist stets gewährleistet, da in den hier beschriebenen Untersuchungen die Feldstärken bei maximal $10 \frac{kV}{cm}$, also deutlich unterhalb des kritischen Wertes von einigen $100 \frac{kV}{cm}$ liegen (36). Ladungsträgerinjektion ist bei Stromstärken unterhalb $50 \mu A$ ebenfalls nicht zu befürchten (37).

Aus Gl.(5) und (6) läßt sich unter Berücksichtigung von

$$\Delta Q = e(\Delta P - \Delta N) \quad (7)$$

der Verlauf der Feldeffektkurve $\Delta \sigma = f(\Delta Q)$ berechnen.

Die Steigung dieser Kurven ergibt sich durch Anwendung der Kettenregel gemäß

$$\frac{d\Delta \sigma}{d\Delta Q} = \frac{d\Delta \sigma}{d\Delta N} \cdot \frac{d\Delta N}{d\Delta Q} \quad (8)$$

Die Berechnung des Produktes in Gl.(8) erfolgt durch Differentiation von Gl.(5) bzw. Gl.(6). Die Rechnung liefert

$$\frac{d\Delta \sigma}{d\Delta Q} = - \frac{\mu_n (N + \Delta N)^2 - \mu_p n_i^2 d^2}{(N + \Delta N)^2 + n_i^2 d^2} \quad (9)$$

Die Lage des Minimums der Kurve $\Delta \sigma = f(\Delta Q)$ erhält man aus Bedingung $\frac{d\Delta \sigma}{d\Delta Q} = 0$. Damit ergibt sich die Überschußladung ΔN_{min} zu

$$\Delta N_{min} = \sqrt{\frac{\mu_p}{\mu_n}} n_i d - N \quad (10)$$

Ebenso leicht läßt sich ein Ausdruck für die Löcherüberschußladung P_{min} herleiten:

$$\Delta P_{min} = \sqrt{\frac{\mu_n}{\mu_p}} n_i d - P \quad (11)$$

und unter Berücksichtigung von Gl.(7) folgt dann

$$\Delta Q_{min} = en_i d \left(\sqrt{\frac{\mu_n}{\mu_p}} - \sqrt{\frac{\mu_p}{\mu_n}} \right) + e(N - P) \quad (12)$$

Aus der Kenntnis der Verhältnisse der Beweglichkeiten und der Eigenleitungskonzentration n_i läßt sich aus dem gemessenen $\Delta Q_{\min}$ -Wert die Flächenladungsdichte N bzw. P berechnen. Die Volumendaten erhält man durch Division dieser Werte durch die Schichtdicke (siehe Fußnote auf Seite 26).

Gl.(12) läßt sich aber noch weiter vereinfachen, wenn man annimmt, daß in den vorliegenden dünnen Filmen μ_n/μ_p in erster Näherung denselben Wert wie im kompakten Material annimmt ($\mu_n/\mu_p \approx 2$). Dann gilt für p-Halbleiter ($P \gg n_i d, N$)

$$\Delta Q_{\min} = - eP \quad (13)$$

Für die Ladungsträgerkonzentration im Volumen errechnet man dann

$$P = - \frac{\Delta Q_{\min}}{ed} \quad (14)$$

Für n-Halbleiter ($N \gg n_i d, P$) gilt:

$$\Delta Q_{\min} = + eN \quad \text{bzw.} \quad (13a)$$

$$N = + \frac{\Delta Q_{\min}}{ed} \quad (14a)$$

Damit ist es möglich, aus Messungen des Leitfähigkeitsminimums Aussagen über eine mittlere Ladungsträgerkonzentration im Film zu erhalten.

Weiter erkennt man aus Gl.(9), daß für $N + \Delta N \gg n_i d$ (15)

$$\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q} \longrightarrow - \mu_n \quad (15a)$$

und für $P + \Delta P \gg n_i d$ (16)

$$\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q} \longrightarrow + \mu_p \quad (16a)$$

folgt. Die Bedingungen (15) und (16) bedeuten aber, daß man sich in Bereichen der Feldeffektkurve befindet, die weit ent-

fernt vom Minimum liegen. Aus den Endsteigungen (Bereich 3 in Abb. 6) lassen sich also die Beweglichkeiten μ_n und μ_p direkt bestimmen.

Aufschlußreich ist es, die Bedingung (15) noch etwas umzuschreiben. Nach Gl.(10) gilt unter Berücksichtigung von $\mu_n \approx 2\mu_p$

$$N + \Delta N_{\min} \approx \sqrt{2n_i d} \cdot \frac{1}{2} \quad (17)$$

Verwendet man jetzt (17), so lautet die Bedingung (15):

$$\Delta N \gg \Delta N_{\min} \quad (18)$$

In entsprechender Weise läßt sich zeigen, daß (16) mit

$$\Delta P \gg \Delta P_{\min} \quad (19)$$

äquivalent ist. Beide Gleichungen (18) und (19) lassen sich, wie leicht gezeigt werden kann, zusammenfassen zu

$$|\Delta Q| \gg |\Delta Q_{\min}| \quad (20)$$

Nachdem sich auf diese Weise die drei charakteristischen Kenngrößen der Feldeffektkurven auch quantitativ berechnen lassen, soll im folgenden versucht werden, die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Meßkurven mit Hilfe der abgeleiteten Formeln zu deuten.

4. Messungen an Germaniumfilmen

Zunächst sollen die Messungen beschrieben werden, die an dünnen, im UHV aufgedampften Germaniumfilmen ausgeführt wurden. Systematisch variiert wurde die Schichtdicke (400 Å - 6000 Å), Temperatur (293 K - 523 K) und Frequenz (500 Hz - 2500 Hz) des angelegten Feldes. Außerdem wurden mehrere Filme schrittweise mit Kohlenmonoxid belegt.

Film Nr.	Schichtdicke $\text{\AA}$	Filmwiderstand $M\Omega$	Restgasdruck Torr	Bemerkung
1	376	56,8	$1 \cdot 10^{-9}$	kein Minimum erreicht
2	415	47,7	$8 \cdot 10^{-10}$	kein Minimum erreicht
3	910	12,4	$5 \cdot 10^{-9}$	nachträglich getempert bei 250°C
4	530	48,0	$2 \cdot 10^{-9}$	nachträglich getempert bei 250°C
5	660	22,0	$9 \cdot 10^{-9}$	CO-Adsorption durchgeführt
6	6200	1,3	$4 \cdot 10^{-9}$	CO-Adsorption durchgeführt
7	570	27,5	$4 \cdot 10^{-9}$	CO-Adsorption durchgeführt
8	365	58,6	$8 \cdot 10^{-9}$	CO-Adsorption durchgeführt
9	1450	6,4	$6 \cdot 10^{-9}$	CO-Adsorption durchgeführt
10	710	19,0	$6 \cdot 10^{-9}$	Frequenzabhängigkeit untersucht und CO-Adsorption durchgeführt
11	2500	3,6	$7 \cdot 10^{-9}$	

Tab. 1: Tabelle der aufgedampften Germaniumfilme

Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen an Germaniumfilmen gibt die Tabelle 1. Bei den untersuchten Schichtdicken liegen die Widerstände zwischen 1 M Ω und 50 M Ω . Der Restgasdruck während des Aufdampfens liegt stets im 10⁻⁹-Torr-Bereich, die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt etwa 10 Å/min.

Das Aufdampfen erfolgt, indem man eine abgewogene Menge von spektralreinem Germaniumgranulat (Firma Balzers) in eine Wolframwendel legt und durch Erhitzen sublimiert. Die Schichtdicken der durch das Glasfenster auf den Träger aufgedampften Filme (bedampfte Fläche gemäß Abb. 3 rechteckig, Abmessungen 14 x 17 mm²) errechnen sich unter Berücksichtigung des Raumwinkelbereichs, in dem abgedampft wird.

Zur Reinigung des Germaniums und der Wolframwendel wird letztere vor dem Einlegen des Granulats im UHV gegläht. Vor dem eigentlichen Aufdampfen des Films wird dann bei geschlossenem Schieber (vergl. Abb. 2) ein Vorfilm im 10⁻⁹-Torr-Bereich abgedampft. Um den Fehler bei der Schichtdickenbestimmung möglichst klein zu halten, ist darauf zu achten, daß die Dicke des Vorfilms nie oberhalb 100 Å liegt. Eine gravimetrische Methode (38) zur Schichtdickenbestimmung läßt sich im vorliegenden Fall nicht anwenden. Infolge der kleinen Aufdampffläche von etwa 2,5 cm² reicht die Germaniummenge nicht aus, um nach einer GeO₂-Ausfällung die quantitative Wägung durchzuführen. Colorimetrische Verfahren, wie sie z. B. bei Übergangsmetallen recht genaue Ergebnisse liefern (39), stehen bei Germanium leider nicht zur Verfügung.

Abb. 7 zeigt zwei Feldeffektkurven, wie sie für den Film Nr. 4 (vergl. Tab. 1) vom Oszillographen abphotographiert wurden. Man erkennt, daß das Minimum der Leitfähigkeit erst beim Anlegen eines hinreichend hohen Feldes ($E \geq 8 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$) deutlich ausgeprägt ist. Bei zu geringen Feldern ($E < 6 \text{ kV/cm}$) wird dieses Leitfähigkeitsminimum nicht mehr vollständig durchfahren. Man erkennt weiterhin eine Aufschlaufung der Feldeffektkurven (Hystereseerscheinung). Dies ist besonders deut-

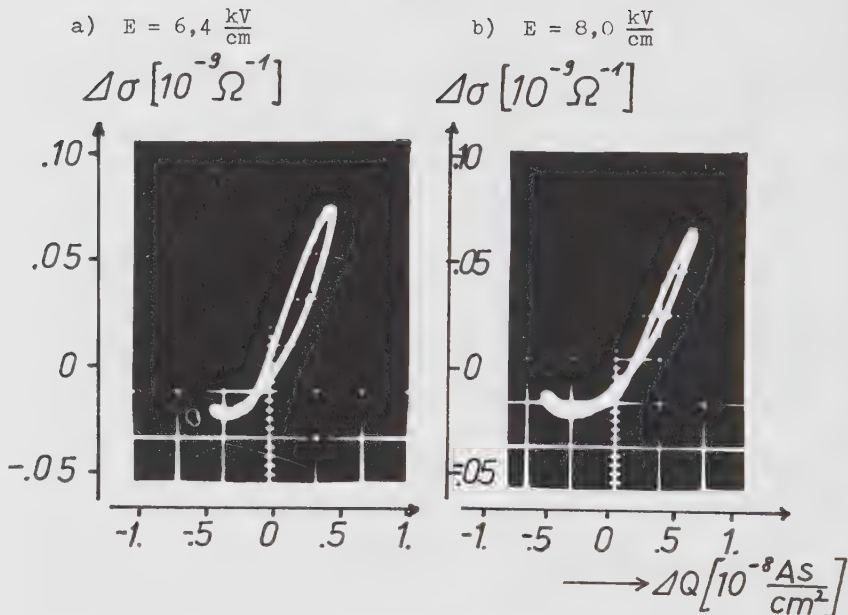


Abb. 7 Feldeffektkurven des Films Nr. 4
($\nu = 1 \text{ kHz}$, $d = 530 \text{ \AA}$)

lich an den rechten Ästen der Kurven von Abb. 7 zu sehen. (Die Aufschlaufung erscheint bei anderen Filmen zum Teil noch stärker). Diesen Effekt haben schon mehrere Autoren (33, 40) gefunden und in vielen Untersuchungen bestätigt, obwohl keine befriedigende Erklärung gegeben wird. Diese Hysteresis könnte auf die Wechselwirkung mit Oberflächenzuständen zurückgeführt werden:

Bezüglich der langsamen Oberflächenzustände (41) ist leicht nachzuweisen, daß die Ladungsinfluenz mit einer Frequenz ν moduliert wird, deren Periode klein ist gegen die Umladungszeiten der Oberflächenzustände. Im vorliegenden Fall beträgt bei einem Frequenzbereich von 500 Hz bis 2500 Hz die Periode $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ bis $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Diese Zeiten sind aber klein im Vergleich zu den Zeiten eines Trappprozesses (18) (0,1 s bis 100 s), so daß keine Wechselwirkung mit den langsamen Oberflächenzuständen möglich ist.

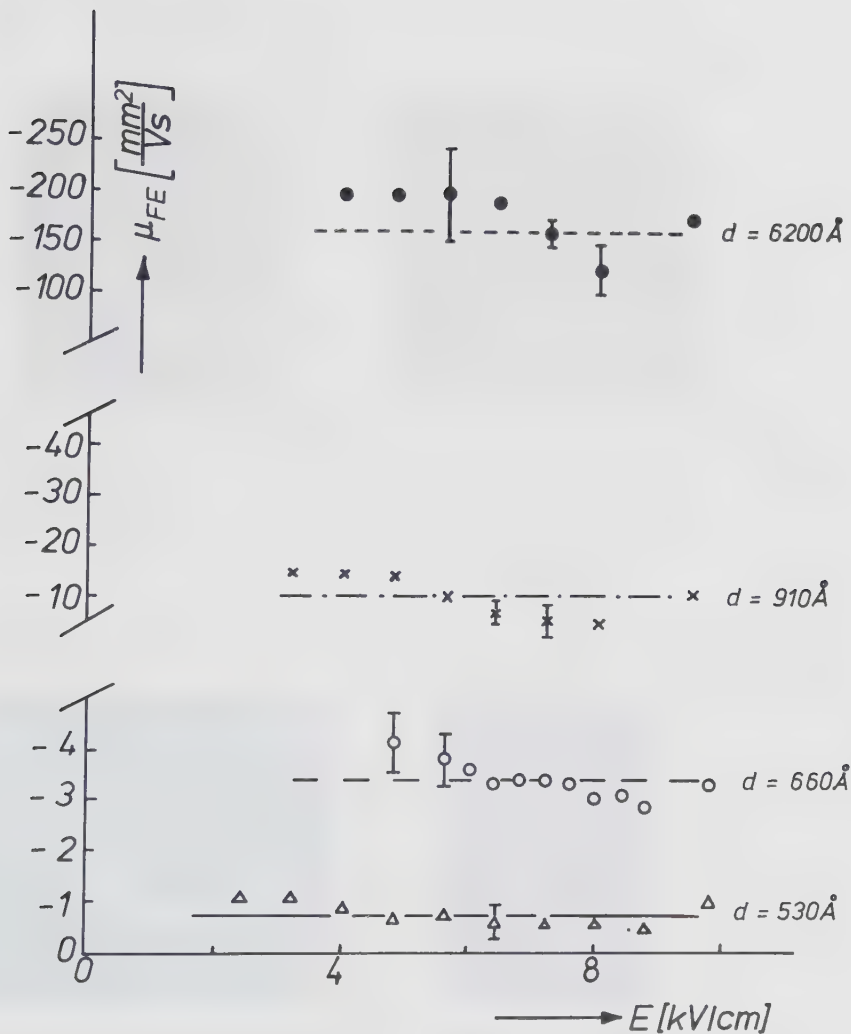


Abb. 8 μ_{FE} , ausgewertet für unterschiedliche Aussteuerung der Feldeffektkurven

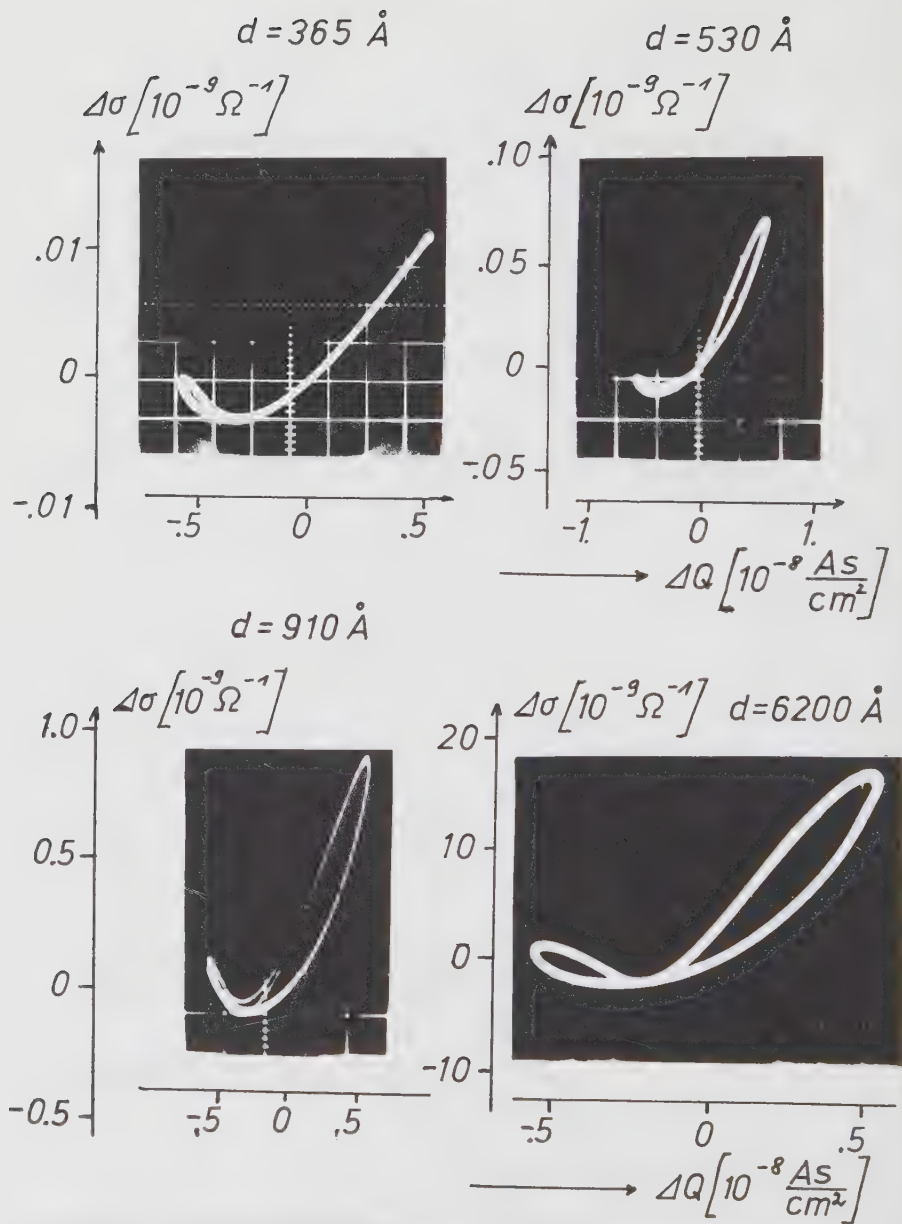


Abb. 9 Schichtdickenabhängigkeit der Feldeffektcurven für Germaniumfilme

Bei den schnellen Oberflächenzuständen (41) ist die Periode groß gegen die Relaxationszeiten dieser Oberflächenzustände (18) (10^{-5} s bis 10^{-8} s). Man hat jetzt die Situation, daß der Halbleiter mit den schnellen Termen stets im Gleichgewicht ist und die Umladungen von Oberflächenzuständen praktisch momentan auftreten. Eine merkliche Verzögerung der Umladung und damit eine Hysterese ist dann zu erwarten, wenn Periode und Relaxationszeit der Umladungen etwa gleiche Größenordnung besitzen, also für mittelschnelle Oberflächenzustände. Dieser Fall läßt sich dann rechnerisch formal durch eine komplexe Feldeffektbeweglichkeit (42) beschreiben.

Darüber hinaus kann aus Abb. 7 ohne numerische Auswertung sofort entnommen werden, daß nach der Definition von Gl.(4) die Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE} negativ ist und somit p-Leitung vorliegt. Dieses Ergebnis wird bei allen 11 aufgedampften Germaniumfilmen in unbelegtem Zustand gefunden. Das deckt sich mit früheren Messungen von Kruehl (38), der aus Widerstandsmessungen an aufgedampften Germaniumfilmen ebenfalls Hinweise auf eine p-Leitung fand.

Die Abb. 7 läßt bereits qualitativ erkennen, daß die Feldeffektbeweglichkeit (d. h. die Steigung der Kurve am Punkt $AQ = 0$) nicht von der angelegten Feldstärke abhängt. Noch klarer wird das, wenn man Abb. 8 betrachtet. Aufgetragen ist dort die Größe μ_{FE} gegen die angelegte Feldstärke E für vier Filme unterschiedlicher Schichtdicke. Man erkennt, daß mit zunehmender Aussteuerung der Feldeffektkurven μ_{FE} lediglich geringfügige Änderungen aufweist, die auf die begrenzte Ablesegenauigkeit der Steigung zurückzuführen sind.

4.1 Einfluß der Schichtdicke

Aus Abb. 8 geht bereits hervor, daß μ_{FE} stark von der Schichtdicke abhängt; entsprechende Oszillogramme sind in Abb. 9 zu sehen. Die Bilder zeigen als Beispiel die Meßkurven der Filme Nr. 8 ($d = 365 \text{ \AA}$), Nr. 4 ($d = 530 \text{ \AA}$), Nr. 3 ($d = 910 \text{ \AA}$) und Nr. 6 ($d = 6200 \text{ \AA}$). Bei allen Filmen ist die Meßtempera-

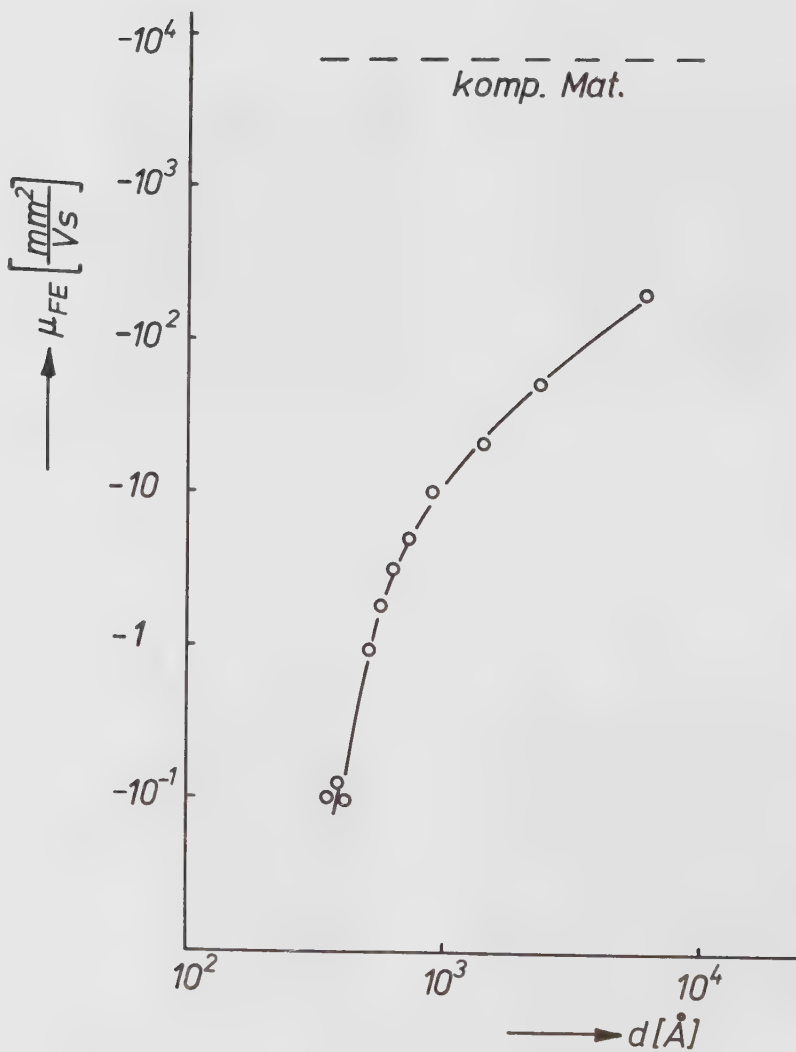


Abb.10 Schichtdickenabhängigkeit von μ_{FE}

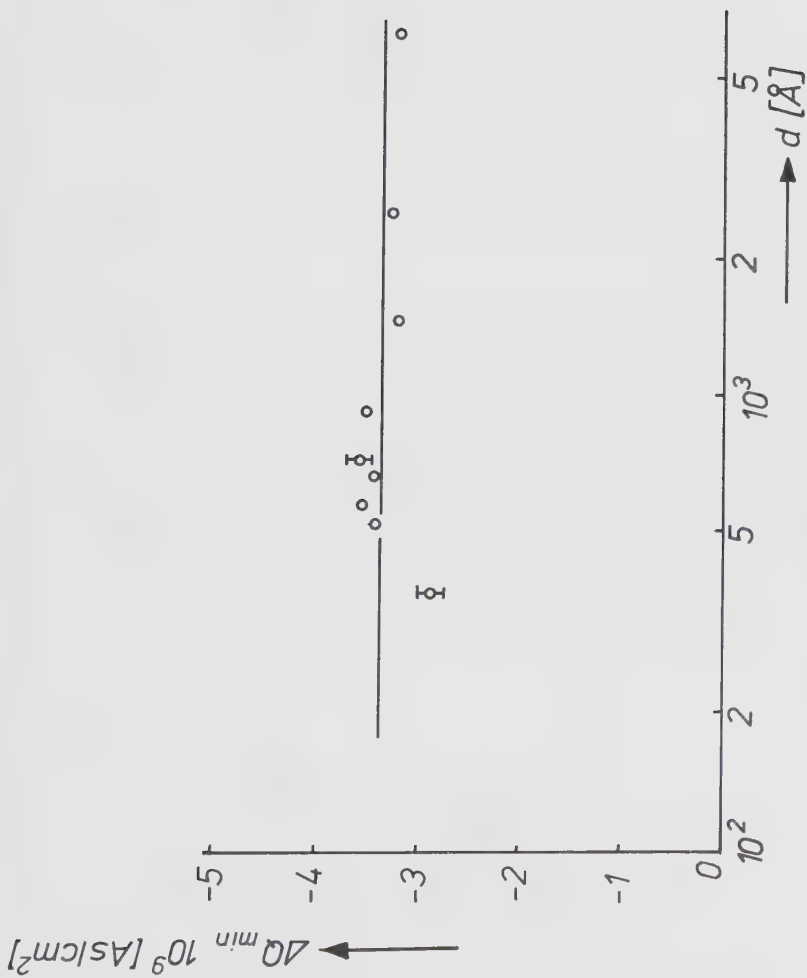


Abb.11 Schichtdickenabhängigkeit von $\Delta Q_{\min}$

tur 293 K, die Frequenz $\nu = 1$ kHz, sowie die Feldstärke $E = 8,0 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$.

Wie bereits im Abschnitt 3. ausführlich beschrieben, werden diese Kurven bezüglich der Feldeffektbeweglichkeit, der Lage des Leitfähigkeitsminimums und der Steigung bei $\Delta Q = \Delta Q_{\text{max}}$ ausgewertet. Trägt man die Feldeffektbeweglichkeit gegen die Schichtdicke in doppelt logarithmischem Maßstab auf, so erhält man Abb. 10. Man erkennt eine große Zunahme von μ_{FE} mit steigender Schichtdicke d , wenn auch der Wert für das kompakte Germanium ($\mu_{\text{FE}} = -8500 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$) (19) bei etwa 6000 Å noch nicht erreicht wird. Dieser Wert ist in Abb. 10 zusätzlich eingetragen.

Weiter soll betrachtet werden, ob die Lage des Minimums der Leitfähigkeit (ΔQ_{min}) von der Schichtdicke abhängt. In Abb. 11 ist ΔQ_{min} gegen die Schichtdicke d aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist sofort zu entnehmen, daß eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet wird, d. h. die Zahl der durch das Feld influenzierten Oberflächenladung bleibt für alle Filme konstant. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß das elektrische Feld keineswegs über die ganze Filmdicke hinweg wirksam ist, sondern daß die Feldwirkung nur eine Randschicht erfaßt, die von der Schichtdicke unabhängig ist. Um die Dicke dieser Randschicht (die sog. Debye-Länge L_D) zu berechnen, geht man zweckmäßigerweise von der Beziehung (43, 44)

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2pe^2}} \quad (21)$$

ϵ = D. K. des betreffenden Halbleiters

ϵ_0 = Influenzkonstante

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur in K (hier: Zimmertemperatur)

p = Majoritätsladungsträger pro cm^3 im Filminnern

e = Elementarladung

aus. Für die Größe p ist hier die Dichte der Defektelektronen

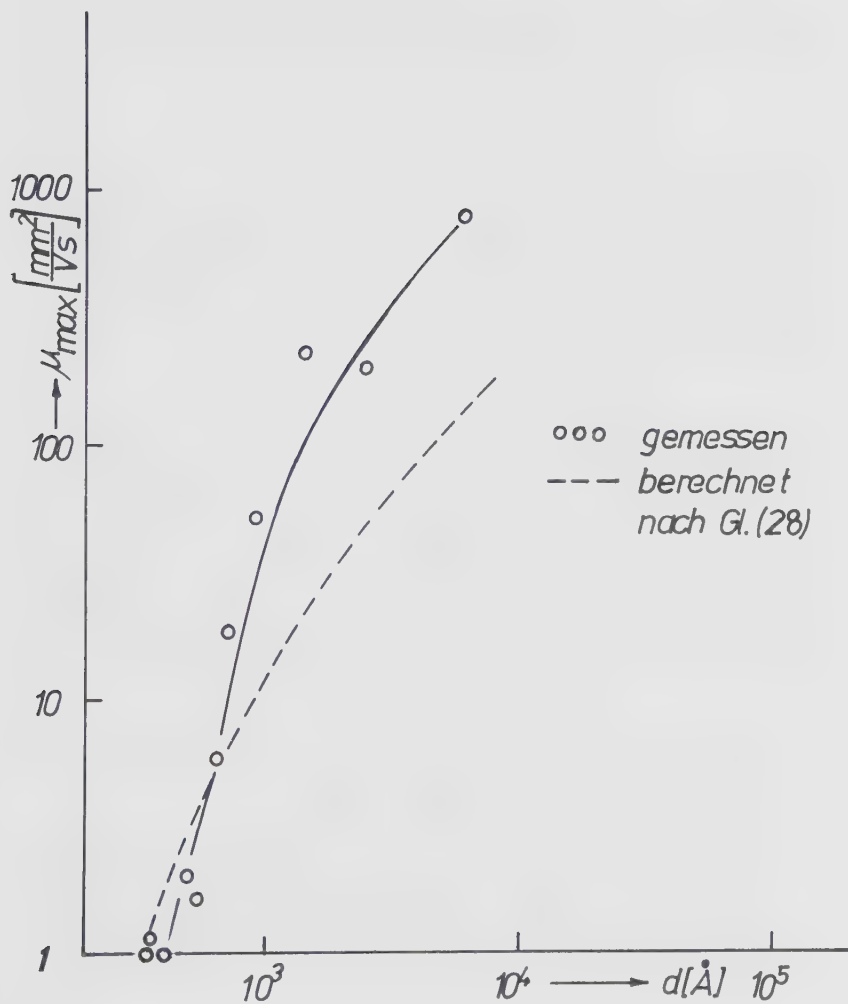


Abb.12 Schichtdickenabhängigkeit von $\mu_{\max}$

im Filminnern einzusetzen. Diese Größe kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht genau angegeben werden, doch erscheint auf Grund von Literaturdaten (45) ein Zahlenwert von $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ plausibel. Dem würde gemäß Gl.(21) ein L_D -Wert von etwa $100 \text{ \AA}$ entsprechen. Durch Vergleich mit den in Tab. 1 angegebenen Schichtdicken d erkennt man sofort, daß tatsächlich für alle hier untersuchten Germaniumfilme die Bedingung

$$L_D \ll d \quad (22)$$

gut erfüllt ist.

Als drittes Charakteristikum der Kurven von Abb. 9 bleibt jetzt noch die Steigung $\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q}$ am äußersten rechten Kurvenast ($\Delta Q = \Delta Q_{\max}$) auszuwerten. Diese Steigung soll analog zu Gl.(4) mit

$$\mu_{\max} = \left. \frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q} \right|_{\Delta Q = \Delta Q_{\max}} \quad (23)$$

bezeichnet werden. Gemäß Gl.(16a) sollte diese Größe für $|\Delta Q| \gg |\Delta Q_{\min}|$ die Beweglichkeit μ_p in der Oberflächenzone der dünnen Halbleiterfilme liefern.⁺⁺ Die Auswertung führt zu Abb. 12, wo die Schichtdickenabhängigkeit der Größe $\mu_{\max}$ für die untersuchten elf Germaniumfilme in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen ist. Ähnlich wie bei der Feldeffektbeweglichkeit zeigt sich deutlich ein starkes Ansteigen von $\mu_{\max}$ mit wachsender Schichtdicke. Bei etwa $10000 \text{ \AA}$ flacht

⁺ Die genauen Zahlenwerte für p sollen in einer nachfolgenden Arbeit durch Halleffektmessungen an in gleicher Weise hergestellten Filmen ermittelt werden.

⁺⁺ Die Auswertung der Steigung des linken Kurvenastes, die μ_n ergeben würde, kann hier nicht vorgenommen werden, da dieser Teil der Kurve wegen der begrenzten Feldstärke nicht weit genug ausgebildet ist. Ein derart ermitteltes μ_n wäre mit zu großer Ungenauigkeit behaftet.

die Kurve etwas ab. Vergleicht man nun den höchsten gemessenen Wert ($\mu_{\max} \approx 800 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$) mit dem Literaturwert für μ_p beim kompakten Germanium ($\mu_p \approx 1,9 \cdot 10^5 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$) (43), so stellt man Unterschiede von mehr als zwei Zehnerpotenzen fest. Dies könnte verschiedene Ursachen haben:

1. Verschiedene Autoren (16, 19) finden, daß bei derart dünnen Schichten der Wert der Beweglichkeit μ_p stark gegenüber dem Wert beim kompakten Material erniedrigt ist, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist.
2. Die Umladung der Oberflächenzustände aufgrund des Feldes kann zusätzliche Ladungsträger lokalisieren, so daß mit einer weiteren Vergrößerung von ΔQ und einer Verringerung von $\mu_{\max}$ zu rechnen ist (16, 19).
3. Die Beziehung $\mu_{\max} = \mu_p$ (16a) wurde unter der Bedingung $|\Delta Q_{\max}| \gg |\Delta Q_{\min}|$ (20) abgeleitet. Diese Voraussetzung ist aber bei den hier ausgewerteten Oszillogrammen keinesfalls erfüllt. Man erkennt z. B. aus Abb. 9, daß vielmehr $|\Delta Q_{\max}| \approx |\Delta Q_{\min}|$ gilt. Das ist aber ein Bereich, in dem neben den Defektelektronen auch die Elektronen noch merklich zur Leitfähigkeit beitragen und so ein zu kleines μ_{eff} liefern.

Interessant ist es, statt der Oberflächenleitfähigkeit $\Delta \sigma$ die entsprechende Widerstandsänderung $\Delta \varrho$ zu betrachten. Wie in Kapitel 4.6 noch ausführlich gezeigt wird, läßt sich der Widerstand ϱ einer aufgedampften Halbleiterschicht in guter Näherung durch die Beziehung

$$\varrho = \varrho_0 \left(1 + \frac{K}{d} \right) \quad (24)$$

K = charakteristische Konstante

d = Schichtdicke

beschreiben. Der zweite Summand auf der rechten Seite dieser Gleichung kennzeichnet dabei den Widerstandsanteil, der von der Streuung der Ladungsträger an Streuzentren an der Filmoberfläche (46 - 48) oder an Korngrenzen im Innern des Films herrührt (49). Durch Untersuchung des Feldeffekts sollten

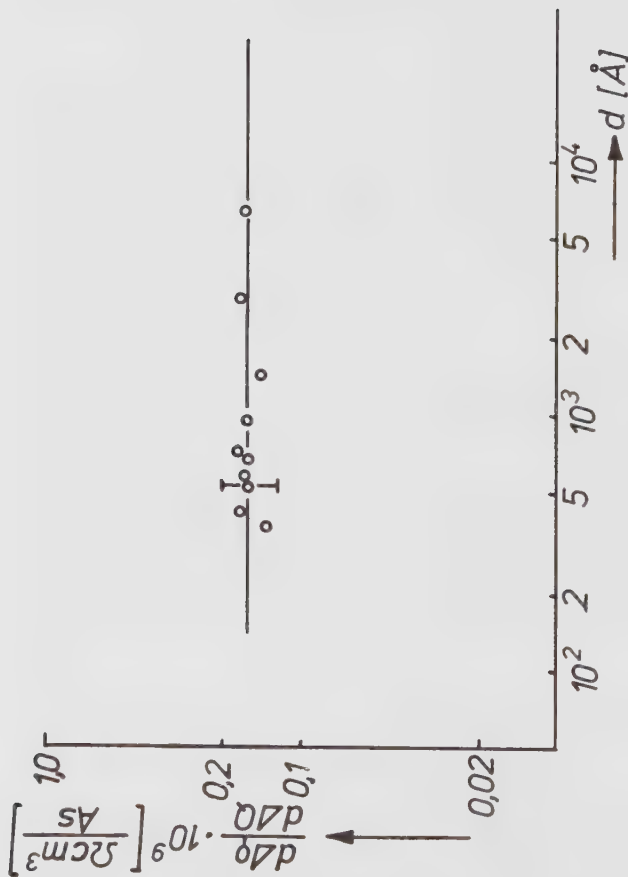


Abb. 13 $\frac{d\Delta Q}{d\Delta Q}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d

sich beide Effekte trennen lassen. Es ist zu erwarten, daß die Größe $\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q}$ dann von der Schichtdicke abhängt, wenn die Streuung an der Filmoberfläche überwiegt, da durch die influenzierte Ladung zusätzliche Streuzentren an der Oberfläche geschaffen werden. Dagegen ist zu erwarten, daß bei Überwiegen der Korngrenzenstreuung die Größe $\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q}$ sich nicht mit der Schichtdicke ändert.

Da auf dem Oszillographen das Wechselspannungssignal ΔU auf der Y-Ablenkung gemessen wird, läßt sich gemäß dem Ohmschen Gesetz

$$\Delta U = I_F \cdot \Delta R \quad (25)$$

und der Definition des spezifischen Widerstands

$$R = \rho \frac{1}{b \cdot d} \quad \text{bzw.} \quad \Delta R = \Delta \rho \frac{1}{b \cdot d} \quad (26)$$

die durch das Feld induzierte Widerstandsänderung $\Delta \rho$ leicht berechnen. Bestimmt man aus den Oszillogrammen den Quotienten $\left. \frac{d\Delta\rho}{d\Delta Q} \right|_{\Delta Q} = \Delta \rho_{\max}$ und trägt ihn gegen die Schichtdicke auf, so erhält man Abb. 13. Aus dieser Abbildung ist sofort zu entnehmen, daß dieser Quotient nicht von der Schichtdicke abhängt, daß also

$$\frac{d\Delta\rho}{d\Delta Q} = \text{const.} \quad (27)$$

gilt. Offensichtlich ist also die durch Gl.(22) gegebene Schichtdickenabhängigkeit im wesentlichen auf eine Korngrenzenstreuung zurückzuführen.

Der Vollständigkeit halber soll noch gezeigt werden, daß mit Hilfe der Gl.(22) und Gl.(25) auch die Kurven in Abb. 12 theoretisch gedeutet werden können. Nach Gl.(21) wird

$$\mu_{\max} = \left. \frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q} \right|_{\Delta Q} = \Delta \sigma_{\max}$$

gesetzt. Einsetzen von Gl.(1) sowie von Gl.(23) und Gl.(24) liefert

$$\mu_{\max} = \frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q} \bigg|_{\Delta Q} = \Delta Q_{\max} \cdot \frac{d}{s} \quad (28)$$

In dieser Gleichung ist die Schichtdickenabhängigkeit der Größen $\frac{d\Delta\sigma}{d\Delta Q}$ und s bekannt (vergl. Abb. 13 bzw. Abb. 20). $\mu_{\max}$ läßt sich also ebenfalls in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnen. Eine derartige theoretische Kurve ist in Abb. 12 zusätzlich gestrichelt eingetragen; die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist in der Tat recht erfreulich.

4.2 Einfluß der Temperung

Um den Einfluß einer nachträglichen Temperung zu erfassen, wurden einige Filme im Anschluß an die Messung bei Zimmertemperatur zwei Stunden bei 523 K getempert (Die Heizung erfolgte indirekt durch Zellenheizung). Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde dann erneut gemessen. Die Ergeb-

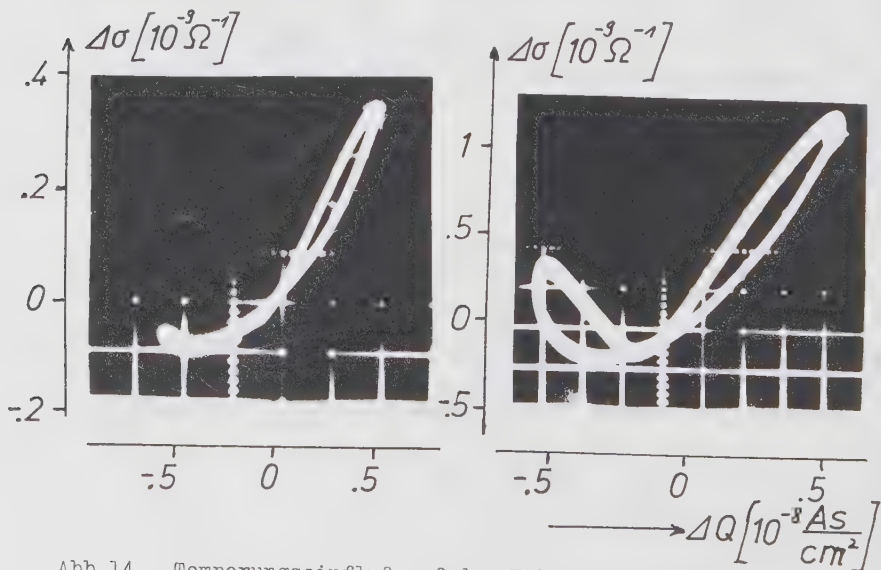


Abb.14 Temperungseinfluß auf den Feldeffekt für den Germaniumfilm Nr. 5 (linkes Bild: vor dem Tempern, rechtes Bild: nach dem Tempern).

nisse sollen am Beispiel des Films Nr. 5 diskutiert werden. Abb. 14 zeigt die entsprechenden Oszillogramme ($d = 660 \text{ \AA}$, Meßtemperatur 293 K , Frequenz $\nu = 1 \text{ kHz}$, Feldstärke $E = 8,0 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$). Man erkennt, daß die Feldeffektbeweglichkeit um etwa den Faktor 2,5 zunimmt. Gleichzeitig sinkt der Widerstand von $22 \text{ M}\Omega$ auf $12,9 \text{ M}\Omega$ ab.

Um diesen Sachverhalt quantitativ zu deuten, wird die Gl.(28) in etwas modifizierter Form verwendet:

$$\mu_{FE} = \frac{d\Delta Q}{d\Delta Q} \bigg|_{\Delta Q = 0} \frac{d}{S} \quad (29)$$

Man erkennt aus dieser Beziehung unmittelbar, daß eine Widerstandsabnahme um den Faktor 1,7 zu einem Anstieg der Feldeffektbeweglichkeit um den Faktor 2,9 führen sollte, was mit dem experimentellen Befund sehr gut übereinstimmt, wenn die Größe $\frac{d\Delta Q}{d\Delta Q}$ nicht von der Temperatur abhängt. Dieses Ergebnis erscheint wiederum sehr plausibel, da die Temperatur hauptsächlich die Korngrenzendichte im Filminnern beeinflussen sollte (6), während der Feldeffekt im wesentlichen auf die elektronische Struktur der Filmoberfläche anspricht.

Um weitere Aussagen über den Einfluß der Temperatur zu erhalten, wird jetzt das Verhalten des Ladungswertes $\Delta Q_{\min}$ untersucht. Die Messung ergibt für diese Werte:

$$\Delta Q_{\min} = - 3,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{As}}{\text{cm}^2} \quad \text{vor dem Tempern}$$

$$\Delta Q_{\min} = - 3,4 \cdot 10^{-9} \frac{\text{As}}{\text{cm}^2} \quad \text{nach dem Tempern}$$

d. h. das Minimum hat sich um etwa 10% nach rechts verschoben. Dieses Ergebnis scheint darauf hinzuweisen, daß auch die Konzentration der Majoritätsladungsträger in der Randschicht durch die Temperatur geringfügig abnimmt. Dies bedeutet, daß die Defektelektronen im Film aufgrund der Temperatur teilweise von n-Ladungsträgern (Elektronen) kompensiert werden. Verständlich wird dieses Resultat, wenn man berücksichtigt, daß beim Tempern der Restgasdruck ansteigt

und dabei von den Glaswänden im wesentlichen N_2 und CO freigesetzt wird (50). Es ist also damit zu rechnen, daß auf dem Film eine Adsorptionsschicht aufgebaut wird, die als Donator von Elektronen wirkt und so zur teilweisen Kompensation beiträgt (51).

4.3 Einfluß der Frequenz

Daß die Feldeffektbeweglichkeit auch von der Frequenz abhängt, geht z. B. aus Abb. 15 deutlich hervor. Aus den beiden Bil-

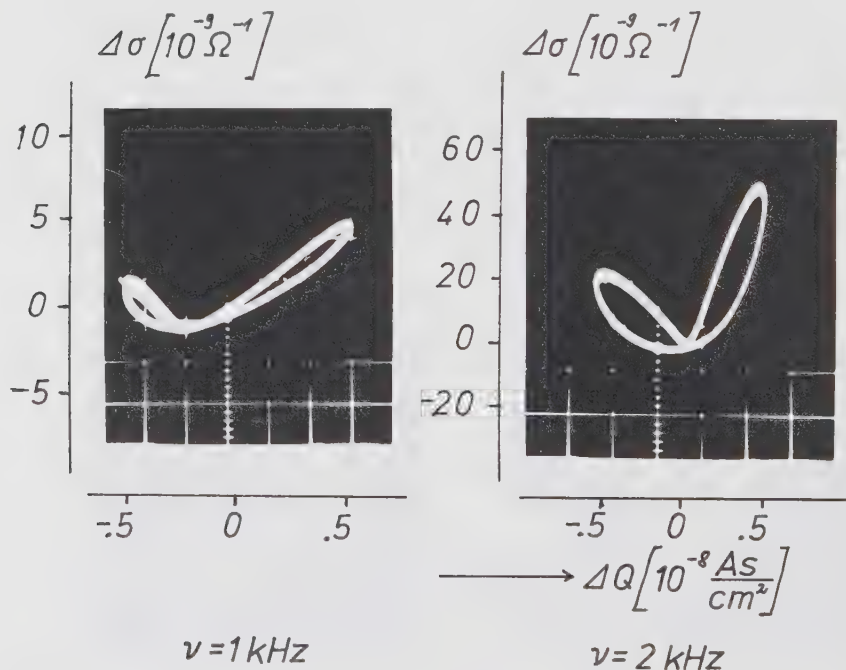


Abb.15 Frequenzeinfluß auf die Feldeffektcurven für den Germaniumfilm Nr. 11 ($E = 8,0 \frac{kV}{cm}$, $d = 2500 \text{ \AA}$).

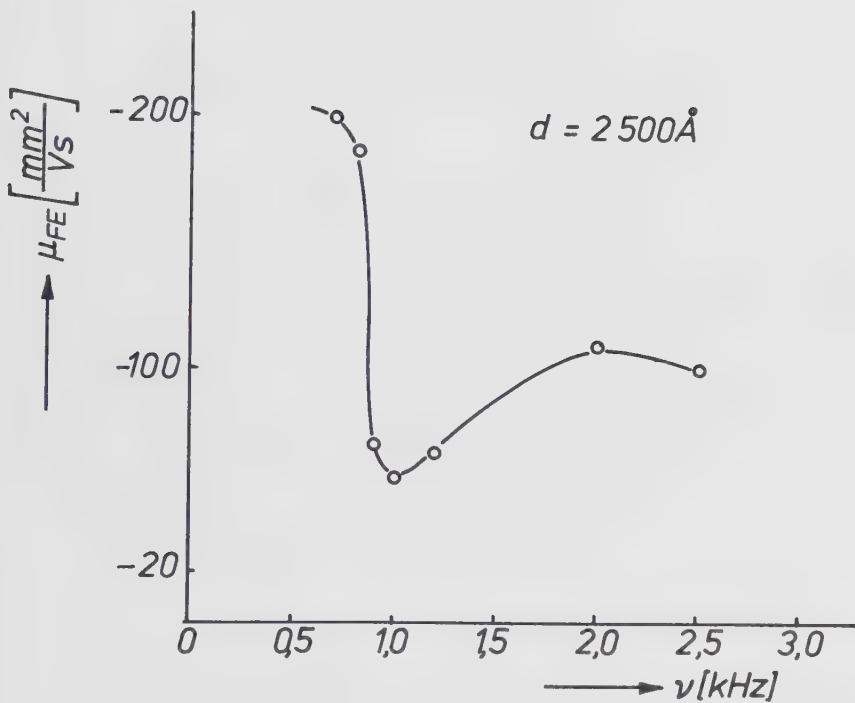


Abb.16 Frequenzabhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE}

dern kann sofort abgelesen werden, daß die Feldeffektbeweglichkeit bei $\nu = 2$ kHz doppelt so groß ist wie bei $\nu = 1$ kHz. Eine ausführlichere Darstellung der Frequenzabhängigkeit für den gleichen Film Nr. 11 liefert die Abb. 16. Hier wurde systematisch die Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Frequenz im Bereich von 500 Hz bis 2500 Hz untersucht. Bei $\nu = 800$ Hz sinkt die Feldeffektbeweglichkeit stark ab und steigt bis 2500 Hz wieder zu einem konstanten Wert an. Das Minimum von μ_{FE} bei etwa 800 Hz deutet darauf hin, daß bei dieser Frequenz Trapprozesse von Ladungsträgern in schnelle Oberflächenzustände (52) vor sich gehen, wie es schon in Kap. 4.1 dargelegt wurde.

Als weiterer Unterschied der Feldeffektkurven bei verschiedener Frequenz ist aus Abb. 15 sofort zu sehen, daß bei $\nu = 2$ kHz die Aufschlaufung (siehe Kap. 4.1) wesentlich stärker geworden ist und auch den linken Ast der Kurve erfaßt. Dies ist ein sicherer Hinweis dafür, daß bei höherer Frequenz die Trägheit der Ladungsträger beim Umladungsprozeß eine große Rolle spielt. Untersuchungen dieser Art liegen für kompakte Halbleiter im Frequenzbereich von 100 Hz bis 10 MHz vor (23, 53). Sie stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den hier dargelegten Messungen. Mit unserer Meßanordnung kann leider nur ein relativ kleiner Frequenzbereich (500 Hz - 2500 Hz) untersucht werden, so daß quantitative Aussagen hier nur in beschränktem Umfang möglich sind.

4.4 Einfluß der Gasadsorption

Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, wie sich die Belegung der Filmoberflächen mit Kohlenmonoxid auf die Feldeffektbeweglichkeit auswirkt. Falls die Adsorptionsbindung einen merklichen polaren Anteil enthält, ist mit einer Änderung der Ladungsträgerdichte in der Raumladungsschicht und damit mit einer Beeinflussung der Oberflächenleitfähigkeit zu rechnen. Auch können die adsorbierten Molekeln als Streuzentren für die Ladungsträger dienen (54). Die Ergebnisse

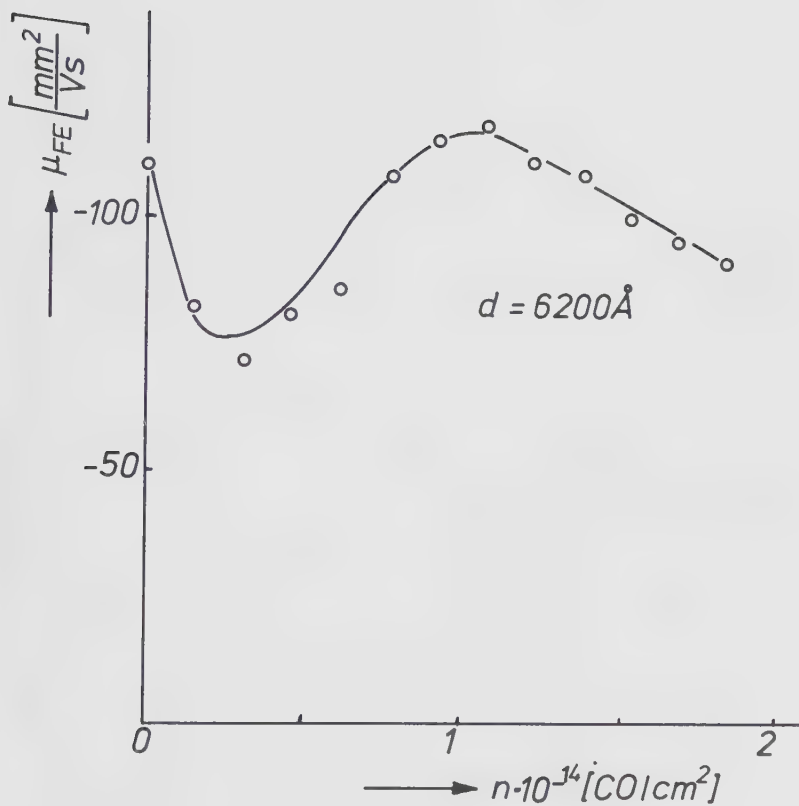


Abb.17 Feldeffektbeweglichkeit für den Germaniumfilm Nr. 6
bei kleiner CO-Zugabe

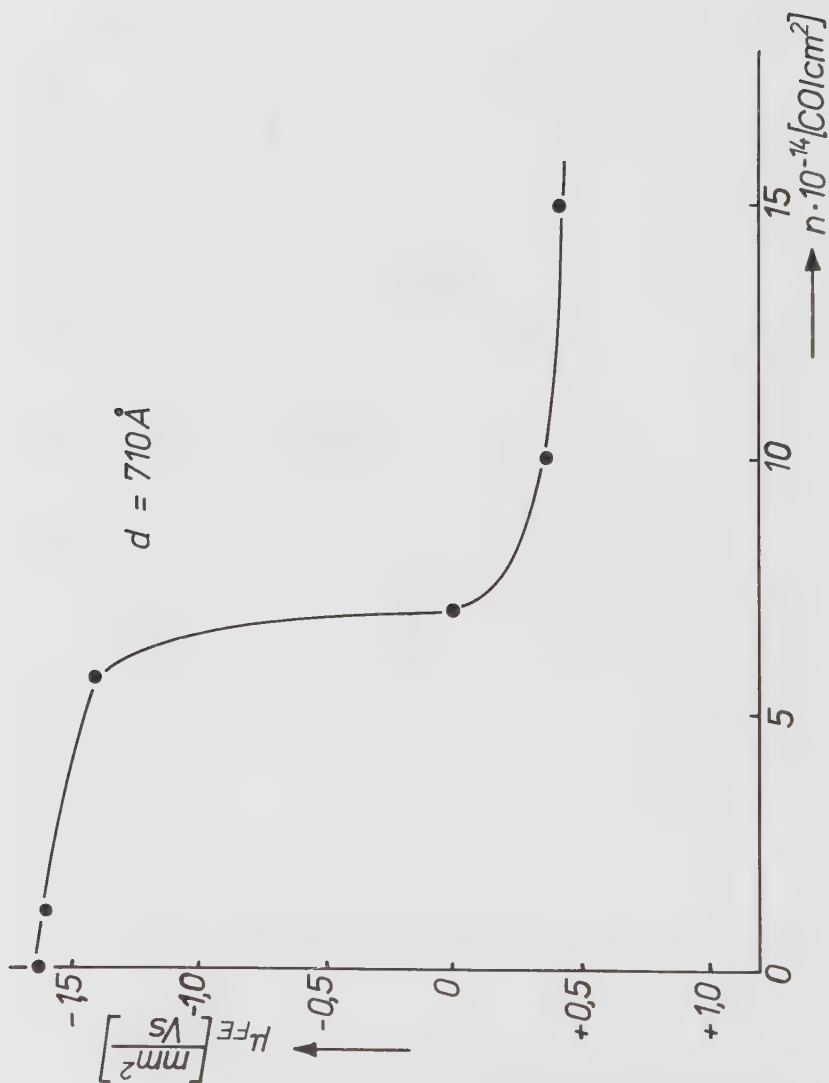


Abb.18 $\mu_{FE} = f(n)$ bei CO-Belagung eines 710 Å dicken Germaniumfilms

sollen am Beispiel der Filme Nr. 6 und Nr. 10 diskutiert werden. Abb. 17 zeigt zunächst die Abhängigkeit der Feldeffektbeweglichkeit von der Belegung n , die sich aus dem entsprechenden Ampullendruck berechnen läßt⁺. Die Feldstärke beträgt $E = 8,0 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$ entsprechend einer Influenzladung $AQ = 11,6 \cdot 10^{-9} \text{ As/cm}^2$, die Frequenz ist stets $\nu = 1 \text{ kHz}$. Diese Parameter werden während der ganzen Meßreihe (12 extrem kleine Gaszugaben) unverändert gehalten, so daß die Abhängigkeit nur auf den Einfluß der CO-Belegung des Films zurückzuführen ist. Man erkennt einen näherungsweise oszillatorischen Verlauf. Sofort zu ersehen ist jedenfalls, daß die p-Leitung erhalten bleibt, denn das Vorzeichen der Feldeffektbeweglichkeit ändert sich trotz der Oszillationen nicht. Die Gaszugaben im Fall des Films Nr. 6 sind sehr klein, so daß nach Beendigung dieser Meßreihe erst $\frac{1}{5}$ Monoschicht CO aufgebaut ist.

Um auch den Belegungsbereich bis zu einer Monoschicht zu erfassen, wurden weitere Meßreihen durchgeführt, bei welchen größere Gasmengen zugegeben wurden. Das Ergebnis zeigt die Abb. 18 (Film Nr. 10, $d = 710 \text{ \AA}$). Hier ist sofort zu sehen, daß bei einer sehr großen Zugabe von CO (etwa $.7 \cdot 10^{15} \frac{\text{Molekeln}}{\text{cm}^2}$) ein plötzlicher Umschlag der Feldeffektbeweglichkeit ins Positive erfolgt. Das bedeutet, daß der Typ der Leitung im Film völlig verändert wurde, d. h. es tritt ein Wechsel zur n-Leitung ein. Zur Deutung der beschriebenen Abhängigkeiten können folgende Effekte herangezogen werden:

1. Die Dipol-Ladungswechselwirkung: Durch diese Wechselwirkung werden Ladungsträger an der adsorbierten Molekel lokalisiert, so daß sie im Leitungsmechanismus der Oberflächenschicht fehlen. Dies bedeutet aber nach Gl.(5) eine Änderung der Leitfähigkeit und damit der Feldeffektbeweglichkeit (51).

⁺ Bei der Berechnung der Belegung n wird die Zahl der aus den Ampullen zugegebenen Gasteilchen dividiert durch die Fläche des insgesamt abgedampften Germaniumfilms. Diese Fläche war etwa um den Faktor 40 größer als die für die Feldeffektmessungen verwendete Trägeroberfläche.

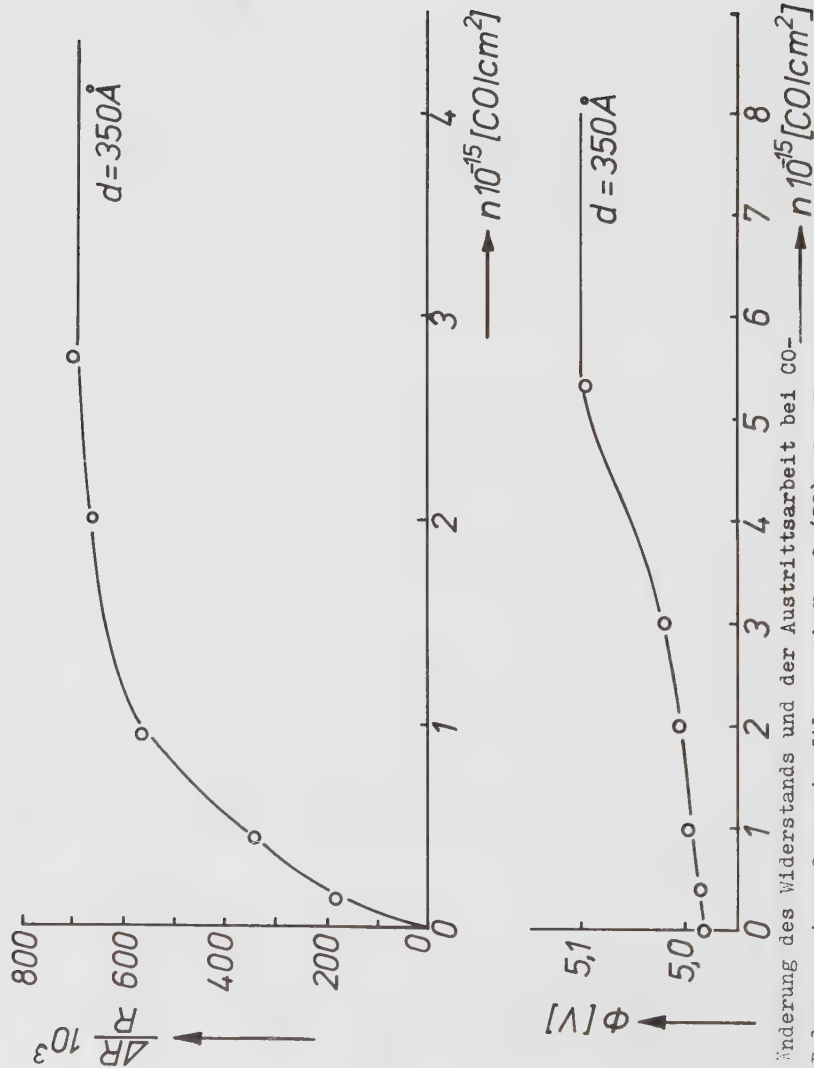


Abb.19 Änderung des Widerstands und der Austrittsarbeit bei CO-Belegung eines Germaniumfilms nach Kruel (38). Zur Verdeutlichung des Widerstandsanstiegs bei kleinen Belegungen wurde die obere Belegungsskala um den Faktor 2 gedehnt.

2. Umverteilung der Oberflächenzustände: Dieser Einfluß wurde von Boonstra diskutiert, um die an kompakten Germaniumkristallen erhaltenen Belegungseffekte deuten zu können (55).
3. Eine merkliche Reduzierung der Beweglichkeiten μ_n und μ_p , da die adsorbierten CO-Molekeln als Störstellen und damit als zusätzliche Streuzentren für die Elektronen und Defektelektronen dienen (54).

Im vorliegenden Fall ist die Deutung nach 1. besonders plausibel, da nach Abb. 18 in einem sehr engen Belegungsbereich ein Umschlagen des Leitungsmechanismus beobachtet wird. Dies ist nur möglich, wenn die in der Raumladungsschicht überwiegenden Defektelektronen durch Elektronen der adsorbierten CO-Molekeln überkompensiert werden. Die CO-Molekeln müssen also als Donatoren wirken. Der Umschlag kann keinesfalls mit einer Umverteilung der Oberflächenzustände bzw. einer Änderung der Trägerbeweglichkeiten erklärt werden, da beide Effekte keinen Vorzeichenwechsel in der Feldeffektbeweglichkeit bewirken können.

Die Deutung mit Hilfe des Mechanismus 1 steht auch mit früheren Messungen von Kruehl (38) in Übereinstimmung, der an in gleicher Weise hergestellten Germaniumfilmen den Einfluß der CO-Belegung auf Elektronenaustrittspotential Φ und elektrischen Widerstand R untersuchte. Kruehl fand die in Abb. 19 für das Beispiel eines 350 Å dicken Films gefundene Abhängigkeit. Das Austrittspotential nimmt also mit zunehmender Belegung zu, wie es bei einer Donatorwirkung der CO-Molekel zu erwarten ist. Ferner äußert sich die zunehmende Kompensation der Defektelektronen in der Randschicht in einer Erhöhung des Filmwiderstandes. Die verhältnismäßig große Gesamtänderung des Widerstandes von 70% bei einem 350 Å dicken Film läßt noch einmal deutlich werden, daß hier allein eine Abnahme der Zahl der Majoritätsladungsträger vorliegen kann. Bei einer Änderung der Trägerbeweglichkeit wären nur Widerstandsänderungen von wenigen Prozent zu erwarten (6). Der oszillatorische Verlauf der Belegungskurve bei sehr kleinen

Belegungen (Abb. 17) wurde unseres Wissens bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Man findet lediglich Arbeiten, in denen über einen anfänglichen Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit berichtet wird (z. B. für das System Ge/O_2 (56)).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß es für den Nachweis der Oszillationen unbedingt erforderlich ist, daß die Filme bei sehr geringem Restgasdruck ($p < 5 \cdot 10^{-9}$ Torr) aufgedampft werden. Um den Einfluß des Restgases zu demonstrieren, wurde der Film Nr. 5 unter schlechten Vakuumbedingungen ($p = 2 \cdot 10^{-6}$ Torr) drei Tage stehengelassen. Eine dann erfolgte Messung der Feldeffektbeweglichkeit ergab einen wesentlich verminderten Wert. Dies zeigt, daß das Restgas den Feldeffekt in der gleichen Richtung beeinflusst wie reines CO . Außerdem kann sich in diesem Fall GeO_2 als zusätzliche Oberflächenschicht über der p-leitenden Randschicht aufgebaut haben (18). GeO_2 wirkt als eine n-leitende Schicht und reduziert so die Oberflächenleitfähigkeit $\Delta\sigma$ und damit die Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE} .

4.5 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Schichtdicke

Bei jeder Messung wird nach dem Aufdampfen der Widerstand des Films gemessen. Außerdem wird gemäß Kapitel 4 die Schichtdicke des Films bestimmt, so daß der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand ρ und der Schichtdicke d angegeben werden kann. In Abb. 20 ist ρ in doppelt logarithmischem Maßstab gegen d aufgetragen. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, wie er aus Widerstandsmessungen an Metallfilmen (6) bekannt ist.

Zur Deutung geht man deshalb wie im Fall der Metallfilme von der Fuchs - Sondheimer - Theorie aus (57). Allerdings macht man zweckmäßigerweise die Zusatzannahme, daß ein gewisser Anteil der Ladungsträger, der mit einem Einfallswinkel (gegen die Filmnormale gemessen) oberhalb θ_0 auf die Filmoberfläche auftrifft, rein spiegelnd reflektiert

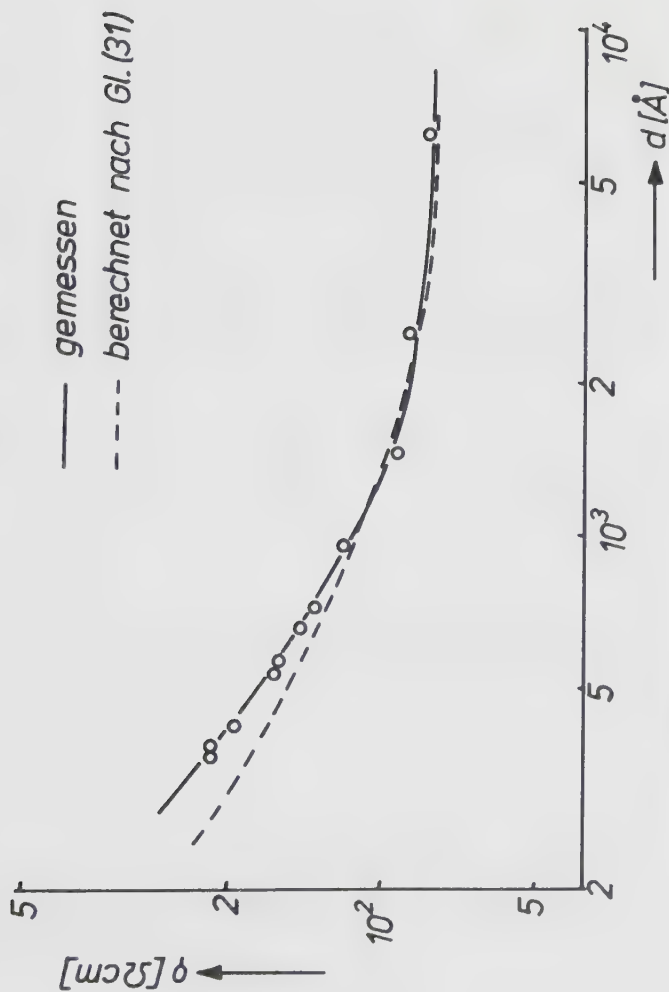


Abb. 20 Abhängigkeit des spez. Widerstands ρ aufgedampfter Germaniumfilme von der Schichtdicke d

wird, während die Ladungsträger mit Einfallswinkeln unterhalb Θ_0 völlig diffus gestreut werden. Die genaue Rechnung führt zu (46, 47):

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} \sin^4 \Theta_0\right) \quad (30)$$

σ_0 = Leitfähigkeit des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte wie der Film

l_0 = zugehörige mittlere freie Weglänge der Majoritätsladungsträger

Diese Gleichung wurde ursprünglich in der Näherung $d \gg l_0$ abgeleitet. Eine genauere Analyse (7, 6) zeigt aber, daß der Gültigkeitsbereich durch Umschreiben von Gl.(30) in die Form

$$g = g_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} \sin^4 \Theta_0\right) \quad (31)$$

auf den Bereich

$$\frac{d}{l_0 \cdot \sin^4 \Theta_0} > 0,2 \quad (32)$$

ausgedehnt werden kann. Gl.(31) geht unmittelbar in Gl.(24) über, wenn man für die charakteristische Konstante

$$K = \frac{3}{8} l_0 \cdot \sin^4 \Theta_0 \quad (33)$$

setzt.

Eine theoretische, mit Hilfe der Gl.(31) berechnete Kurve ist in Abb. 20 zusätzlich gestrichelt eingetragen. Man erkennt eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die quantitative Auswertung der eingezeichneten Kurve liefert

$$g_0 = 71 \, \Omega\text{cm} \quad \text{und} \quad l_0 \cdot \sin^4 \Theta_0 = 1600 \, \text{\AA} \quad (34)$$

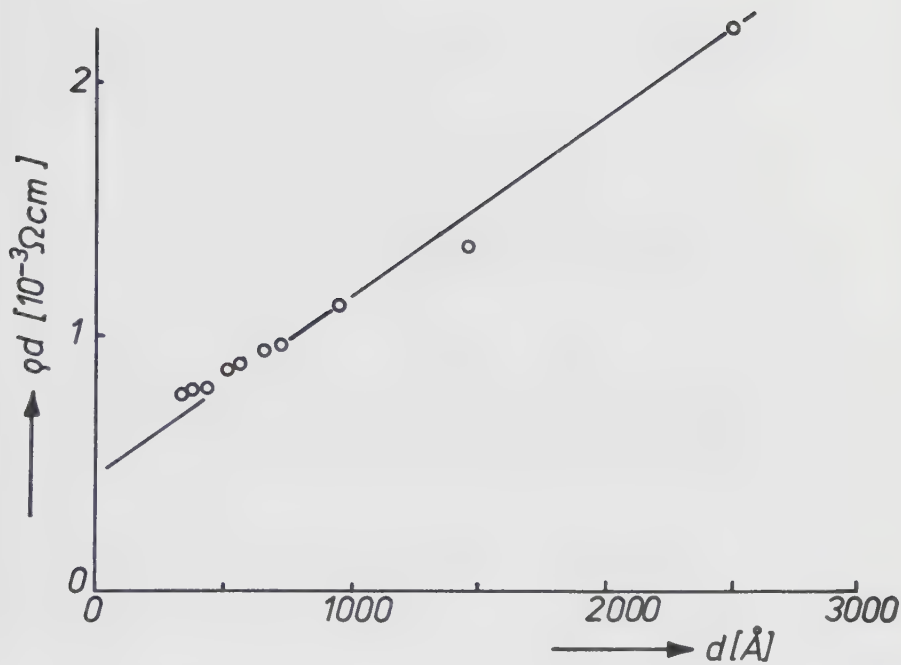


Abb.21 Linearisierte Auftragung der Meßwerte aus Abb.20 gemäß Gl.(35)

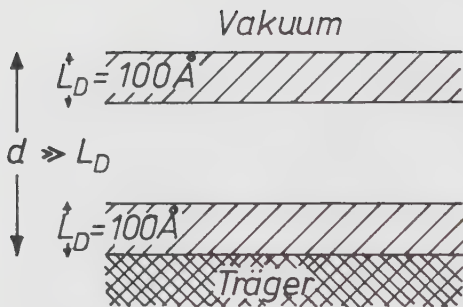


Abb.22a Schichtenmodell für Germaniumfilme

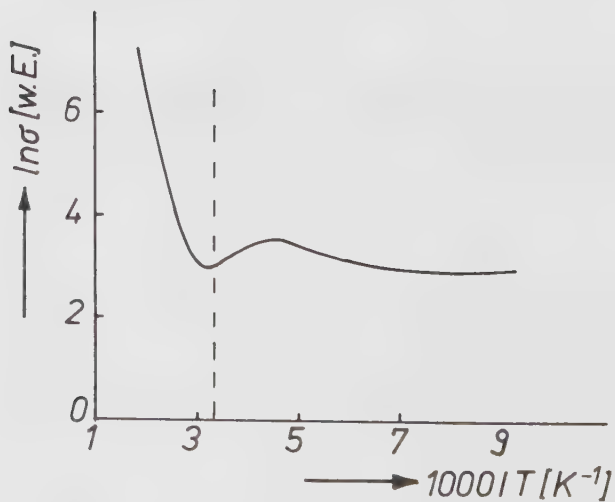


Abb.22b Abhängigkeit von $\ln \sigma$ von $\frac{1}{T}$ für Germanium nach (59)

wobei die Zahlenwerte zunächst aus einer Geradenauftragung gemäß Abb. 21 abgelesen werden. Dieser Geradenauftragung liegt die aus Gl.(31) abgeleitete Beziehung

$$\varrho^d = \varrho_0^d + \frac{3}{8} \varrho_0 \ell_0 \cdot \sin^4 \theta_0 \quad (35)$$

zugrunde. Aus Gl.(34) ersieht man, daß sich durch Messung der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes nur das Produkt $\ell_0 \cdot \sin^4 \theta_0$ ermitteln läßt. Zur expliziten Angabe von ℓ_0 benötigt man zusätzliche Informationen über θ_0 , die jedoch noch nicht bekannt sind. Setzt man in erster Näherung $\theta_0 \approx \frac{\pi}{2}$, so erhält man relativ gute Übereinstimmung mit dem theoretischen ℓ_0 -Wert für reines Germanium ($\ell_0 = 1500 \text{ \AA}$ (47)). Auch der ϱ_0 -Wert stimmt mit dem Literaturwert (58) ($\varrho = 46 \text{ \Omega cm}$ für $T = 300 \text{ K}$) größenordnungsmäßig überein. Die Tatsache, daß der für die Filme gefundene Wert etwa um 50% höher liegt, muß wohl darauf zurückgeführt werden, daß während des Aufdampfens bei einem Restgasdruck von 10^{-9} Torr immer noch ein merklicher Einbau von CO bzw. N_2 in das Kristallgefüge des Halbleiters erfolgt.

Generell ist aber zu sagen, daß die Anwendung der Gl.(31) auf Halbleiterfilme nicht unproblematisch ist. So wurde z. B. bei der Ableitung die Existenz von Raumladungsschichten⁺ völlig vernachlässigt (48). Dieses ist natürlich strenggenommen nicht zulässig, da die Dicke der Raumladungsschicht im vorliegenden Fall etwa $100 \text{ \AA}$ beträgt (vergl. Kapitel 4.1). Daß dennoch Gl.(31) die Meßergebnisse relativ gut beschreibt, mag auf ein quasi-metallisches Verhalten der Germaniumfilme zurückgeführt werden. Nach (59) gilt für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit p-dotierter Halbleiter etwa der in Abb. 22b gezeigte Zusammenhang. Man erkennt, daß bereits bei Zimmertemperatur (gestrichelte Linie) die Akzeptorniveaus vollständig besetzt sind, andererseits die Eigen-

⁺ Eine solche Raumladungsschicht tritt z. B. auch am Übergang Film - Träger auf (vergl. Abb. 22a).

Leitfähigkeit noch vernachlässigt werden kann. In diesem Temperaturbereich sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, d. h. die Ladungsträgerkonzentration bleibt konstant und die Beweglichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur, ähnlich wie bei Metallen, ab. Auf diese Weise könnte man verstehen, daß bei den hier untersuchten Halbleiterfilmen die Leitfähigkeit durch Streuprozesse bestimmt wird, wobei als Streuzentren, wie bereits im Abschnitt 4.1 diskutiert, weniger Oberflächenstörstellen als vielmehr Korngrenzen wirksam sind.

5. Messungen an Metallfilmen

5.1 Grundlegendes

Zu Messungen des Feldeffektes an Metallfilmen gibt es nur sehr wenige richtungsweisende Arbeiten. Es liegen lediglich Untersuchungen von Berman und Juretschke (25 - 27) über den Feldeffekt an dünnen Silberfilmen vor. Im Fall der Silberfilme ist jedoch nur wenig über ihre Struktur bekannt, da diese zur Koagulation neigen (60). Das führt zu Schwierigkeiten bei der Interpretation des Leitungsmechanismus (Leitung durch Tunneleffekt wegen Inselbildung oder frühe Ausbildung einer homogenen Schicht beim Aufdampfen).

Grundsätzlich müssen bei Feldeffektmessungen an Metallfilmen folgende Überlegungen zugrunde gelegt werden:

1. Im Gegensatz zum Halbleiter ist die Ladungsträgerdichte der die Leitfähigkeit bestimmenden Elektronen bei Metallen etwa um den Faktor 10^6 größer. Dies hat zur Folge, daß die Debye-Länge bei Metallen nur in der Größenordnung $L_D \approx 1 \text{ \AA}$ liegt. Der Abschirmradius für das Störpotential ist somit sehr gering, so daß die Feldeffektbeweglichkeit stark absinkt. Das bedeutet, daß die Spannungsänderung ΔU , die am Oszillographen registriert werden soll, in der Größenordnung der Thermospannungen und Kontaktspannungen an den Übergängen liegt. Derart klei-

- ne Spannungen sind meßtechnisch nur schwer zu erfassen.
2. Eine Bandverbiegung, wie sie beim Halbleiter wirksam ist, spielt bei Metallen keine Rolle, da die prozentuale Änderung der Leitungselektronen auf Grund des angelegten elektrischen Querfeldes viel zu gering ist.
 3. Die Beweglichkeiten von Ladungsträgern an der Oberfläche von Metallen und die mögliche Existenz von Oberflächenzuständen (61) sind weitgehend unbekannt.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wird folgender Weg beschritten: Es wird mit ultradünnen Metallfilmen gearbeitet, um eine relativ große Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ zu erzielen. Da die Schichtdicke derartiger Filme aus Widerstandswerten nur abgeschätzt werden kann, muß auf die Analyse der Schichtdickenabhängigkeit verzichtet werden. Es wird lediglich gewährleistet, daß für alle untersuchten Metalle (Cu, Au, Ag, Ni) der Widerstand im gleichen Bereich liegt. Das Ziel der Untersuchungen ist darin zu sehen, diese katalytisch wichtigen Metalle, über die auf Grund anderer Messungen (1, 6, 62) bereits eine Vielzahl von Informationen vorliegt, auch hinsichtlich des Feldeffekts zu untersuchen. Es kann erwartet werden, daß die Feldeffektmessungen zusätzliche Aussagen über die Ladungsträgerkonzentration im Film liefern. Damit sollte es möglich sein, definitiv zu entscheiden, welcher Leitungsmechanismus in ultradünnen Metallfilmen (ob Tunneleffekt oder homogene Leitung) vorliegt.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Metallfilme. Bis auf Nickelfilm Nr. 1 liegen die Widerstände stets bei etwa 600 k Ω . CO-Adsorption wurde nur bei den Nickelfilmen durchgeführt. An den anderen Metallfilmen (Cu, Au, Ag) wurde auf Adsorptionsversuche verzichtet, da diese Metalle das Kohlenmonoxid wegen der geringen Bindungsenergie (1) erst bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur binden. Der Träger müßte also gekühlt werden, was eine kompliziertere Meßeinrichtung verlangen würde, die in der vorliegenden Arbeit nicht realisiert werden konnte. Wie aus der Tabelle 2 weiter zu ersehen ist, liegt der Restgasdruck beim

Film Nr.	Widerstand [k Ω]	Restgasdruck [Torr]	Bemerkungen
Ni - 1	6 620	8·10 ⁻⁹	extrem dünner Film
Ni - 2	617	6·10 ⁻⁹	CO-Adsorption durchgeführt
Ni - 3	438	5·10 ⁻⁹	kein Minimum erreicht
Ni - 4	580	2·10 ⁻⁸	CO-Adsorption durchgeführt
Ni - 5	600	2·10 ⁻⁹	CO-Adsorption durchgeführt
Ni - 6	580	3·10 ⁻⁹	CO-Adsorption durchgeführt
Ni - 7	603	4·10 ⁻⁹	CO-Adsorption ohne Feldefekt durchgeführt
Au - 1	712	6·10 ⁻⁹	
Ag - 1	668	4·10 ⁻⁹	
Cu - 1	486	6·10 ⁻⁹	kein Minimum erreicht
Cu - 2	617	8·10 ⁻⁹	

Tab. 2: Übersicht über die untersuchten Metallfilme

Aufdampfen stets im 10^{-9} Torr-Bereich, die Aufdampfgeschwindigkeit beträgt etwa $2 \text{ \AA/min}$.

5.2 Messungen an Nickelfilmen

Abb. 23 zeigt für den Nickelfilm Nr. 2 ($R = 617 \text{ k}\Omega$) eine vom Oszillographen abphotographierte Feldeffektkurve.

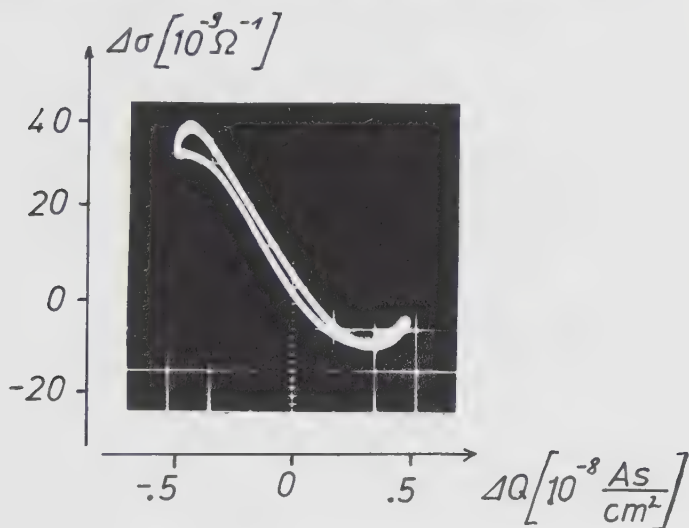


Abb.23 Feldeffektkurve für den Nickelfilm Nr. 2

Wie schon bei den Germaniumfilmen beträgt die Frequenz $\nu = 1 \text{ kHz}$ und die Meßtemperatur 293 K , sowie die Feldstärke $E = 8,0 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$. Diese Größen werden bei allen folgenden Messungen konstant gehalten. Das Kurvenbild ist typisch für alle untersuchten Metallfilme. Aus der Abb. 23 können wichtige Eigenschaften bezüglich des Feldeffektes ohne rechnerische Auswertung sofort abgelesen werden:

Aus dem Vergleich der ersten beiden Filme geht hervor, daß die Feldeffektbeweglichkeit vom Widerstand R des Films und damit von der Schichtdicke abhängt. Allerdings kann diese Schichtdickenabhängigkeit nicht explizit angegeben werden. Der Grund liegt darin, daß in der vorliegenden Arbeit kein Schichtdickenmeßgerät zur Verfügung stand. Colorimetrische Methoden, die bei den Übergangsmetallen üblicherweise angewendet werden, scheiden aus, da die aufgedampfte Menge zu gering ist, um eine genaue quantitative Analyse durchzuführen. Jedoch läßt sich die Schichtdicke aus den Widerstandsmessungen abschätzen:

1. Wegen des optischen Erscheinungsbildes der Filme muß die Schichtdicke $> 5 \text{ \AA}$ sein.
2. Andererseits ist aus Messungen von Rudolf (63) bekannt, daß ein Film von etwa $15 \text{ \AA}$, bei Zimmertemperatur aufgedampft, einen Widerstand von $2 \text{ k}\Omega$ besitzt.

Demnach erscheint eine Annahme einer mittleren Schichtdicke von $d \approx 10 \text{ \AA}$ für die betrachteten Filme gerechtfertigt. Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist ebenfalls aus Tab. 3 sofort ersichtlich. Die Filme Nr. 2, 4, 5 und 6 unterscheiden sich in ihren μ_{FE} - Werten nur unwesentlich.

Die entscheidende Aussage über den Leitungsmechanismus und die Struktur der ultradünnen Nickelfilme liefert der Ladungswert $\Delta Q_{\min}$ im Leitfähigkeitsminimum. Für die vier Nickelfilme Nr. 2, 4, 5, 6 errechnet sich aus den Feldeffektkurven ein mittlerer Wert $\Delta Q_{\min} = 2,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{As}}{\text{cm}^2}$. Nach Gl.(14a) kann daraus sofort mit $d \approx 10 \text{ \AA}$ die Ladungsträgerdichte n im Metallfilm ermittelt werden. Es ergibt sich der Wert $n \approx 1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Zum Vergleich sei der Wert der Dichte der freien Elektronen im kompakten Nickel angegeben: $N = 0,92 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Der Wert in den ultradünnen Nickelfilmen beträgt also nur den 10^6 - Teil des Wertes im kompakten Material. Dies bedeutet eine sehr starke Erniedrigung der Trägerdichte und läßt auf eine große Demetallisierung der untersuchten Filme schließen. Ladungsträgerdichten dieser Größenordnung liegen in den Bereichen der Störstellendichten

1. Im Gegensatz zu den Halbleiterfilmen ist hier der linke Ast der Feldeffektkurve der dominierende, die Majoritätsladungsträger sind also Elektronen (siehe Kapitel 3 und Abb. 6). Dieses Ergebnis entspricht dem üblicherweise in Metallen diskutierten Leitungsmechanismus.
2. Es tritt ein Leitfähigkeitsminimum $\Delta\sigma_{\min}$ bei einem entsprechenden Ladungswert $\Delta Q_{\min}$ auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die n-Leitung durch Influenz in der Oberflächenrandschicht überkompensiert werden kann. Dieser Punkt ist später noch Gegenstand einer genaueren quantitativen Betrachtung.
3. Wie schon im Kapitel 3 beim Germanium besprochen worden ist, erkennt man auch hier eine Aufschlaufung der Feldeffektkurve. Die Gründe für diese Hysterese sind dieselben wie bei den Germaniumfilmen.

Im folgenden soll nun gemäß dem Auswertverfahren in Abschnitt 3 der Feldeffekt wie bei den Germaniummessungen quantitativ diskutiert werden.

5.21 Der Leitungsmechanismus in ultradünnen Nickelfilmen

Tabelle 3 gibt für fünf Nickelfilme die Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE} an:

Film Nr.	Widerstand $k\Omega$	$\mu_{FE} \frac{cm^2}{Vs}$
Ni - 1	6620	307
Ni - 2	617	520
Ni - 4	580	505
Ni - 5	600	498
Ni - 6	580	460

Tab. 3

Feldeffektbeweglichkeit der untersuchten Nickelfilme

in Halbleitern. Daher kann vermutet werden, daß die Nickelfilme halbleiterähnliche Eigenschaften besitzen. An Hand dieses Resultats kann die Anwendbarkeit zweier verschiedener Modellvorstellungen geprüft werden, die in der Literatur zur Erklärung des Leitungsmechanismus in ultradünnen Metallfilmen verwendet werden:

1. Tunneleffekt (64). Bei dieser Art der elektrischen Leitung wird angenommen, daß sich beim Aufdampfen aufgrund der Oberflächenspannung isolierte Inselstrukturen ausbilden. Angedeutet wird dies in der Abb. 24a. Der Stromtransport kommt nach der Annahme mehrerer Autoren (64 - 66) nun dadurch zustande, daß die Bereiche mit $\sigma = 0$, die einen sehr hohen Potentialwall bilden, von Leitungselektronen durchtunnelt werden (quantenmechanischer Effekt).



a) Tunneleffekt

b) homogene Leitung

Abb. 24

2. Homogener Metallfilm mit verminderter Leitfähigkeit (67). Bei diesen Filmen wird angenommen, daß sich die Bandstruktur des Nickels unter dem Einfluß der Grenzflächen bei Schichtdicken unterhalb eines kritischen Wertes (68)

entscheidend verändert. Allein aufgrund der Bandstruktur sollte sich dann die Leitfähigkeit ändern, ohne daß die Homogenität des Films zerstört wird (dies ist schematisch in Abb. 24b angedeutet).

Die Tatsache, daß in den hier behandelten Nickelfilmen Ladungsträgerdichten ermittelt werden, die um den Faktor 10^6 tiefer liegen als beim kompakten Material, spricht eindeutig für den Mechanismus 2. Außerdem steht auch die gute Reproduzierbarkeit und zeitliche Stabilität der Filmwiderstände im Widerspruch zu einer Inselbildung.

Drittens lassen sich die Feldeffektkurven nach Abb. 23 wieder bezüglich der maximalen Steigung auswerten (vergl. die schematische Darstellung in Abb. 6). Man erhält für den Nickelfilm Nr. 2 $\mu_{\max} = 760 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$. Unter der Bedingung (15) sollte dieser Zahlenwert dem Wert der Beweglichkeit des kompakten Nickels entsprechen (Gl. 15a). Der Vergleich mit dem Literaturwert für kompakte Metalle (69) ($\mu \approx 4000 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$) zeigt, daß Gl.(15a) nicht erfüllt ist, vielmehr liegt der für die Filme ermittelte $\mu_{\max}$ - Wert um etwa den Faktor 5 zu niedrig. Diese Schichtdickenabhängigkeit von μ entspricht also zumindest qualitativ dem beim Germanium erhaltenen Befund (vergl. Abb. 12).

5.22 Der Widerstandstemperaturkoeffizient(WTK)

Der Nickelfilm Nr. 3 wurde 15 min auf 373 K getempert. Dabei stieg der Widerstand von $R = 438 \text{ k}\Omega$ bei Zimmertemperatur auf $R = 700 \text{ k}\Omega$ bei 373 K an (Heizung erfolgte indirekt durch Zellenheizung). Nach Beendigung des Temperns wurden dann während des Abkühlens des Films Temperatur- und Widerstandswerte gleichzeitig gemessen. Dies führt zur Abb. 25, in der der Widerstand R direkt gegen die absolute Temperatur T während des Abkühlvorgangs aufgetragen wird. Es ist sofort ersichtlich, daß mit sinkender Temperatur der Widerstand des Films zunimmt. Das Auftreten des negativen WTK kann nun sowohl auf die Inselstruktur als auch auf die Halb-

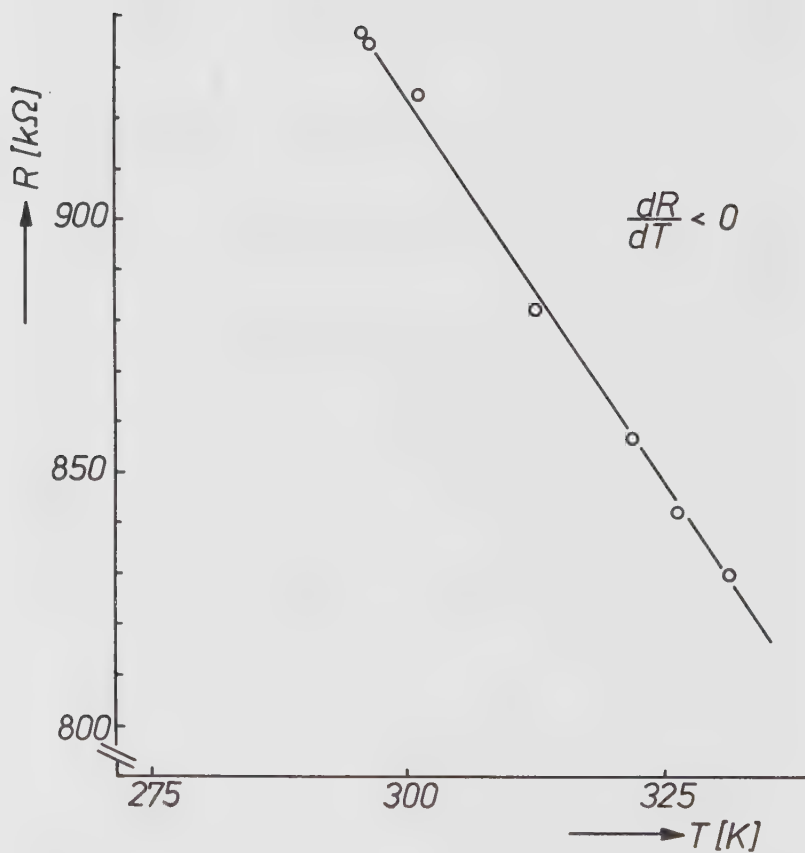


Abb.25 Temperaturabhängigkeit des Widerstands für den Nickelfilm Nr.3

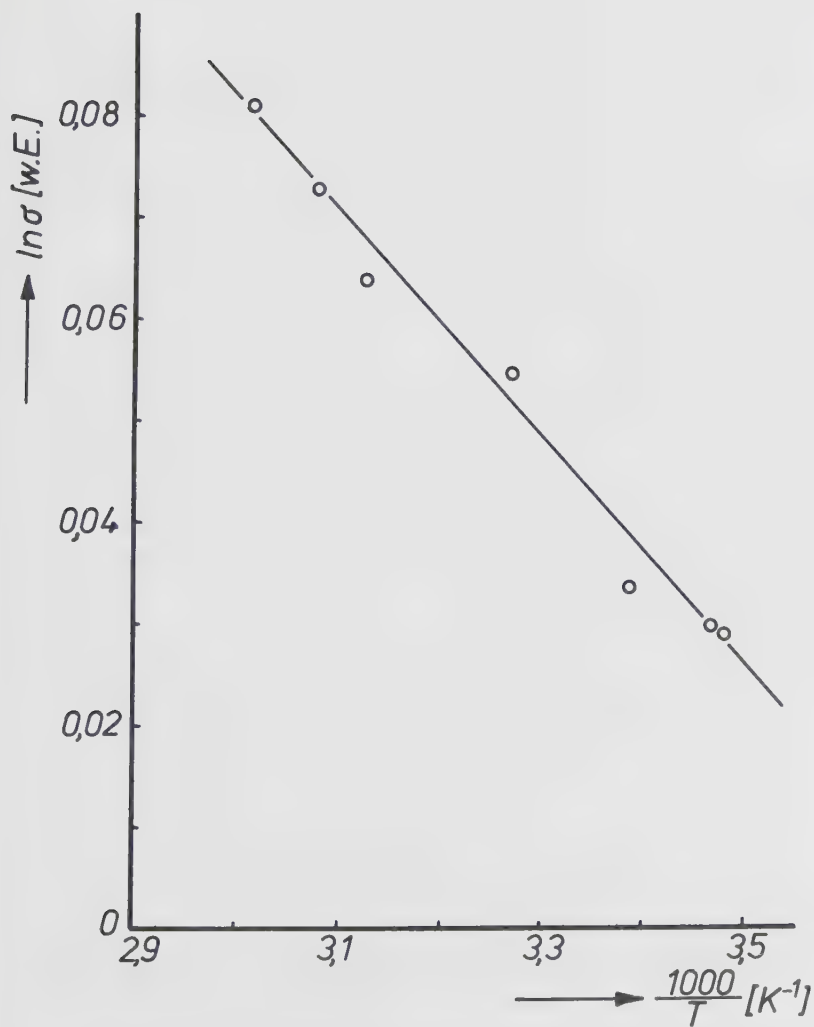


Abb.26 Meßpunkte aus Abb.25 in einer Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

leitereigenschaften zurückgeführt werden. In beiden Fällen sollte ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und der Temperatur T der Form

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT) \quad (36)$$

ΔE = Aktivierungsenergie

Gültigkeit besitzen (47, 64, 65). Die entsprechende Auftragung $\ln \sigma$ gegen $\frac{1}{T}$ zeigt die Abb. 26, die Aktivierungsenergie ΔE bestimmt man daraus zu $\Delta E = 10$ meV.

Diese Energie liegt eine Größenordnung tiefer als die von Neugebauer und Webb (65) für den Tunneleffekt ermittelten Aktivierungsenergien (≈ 200 meV), was ebenfalls für die Existenz einer mehr oder weniger homogenen Metallschicht mit verminderter Leitfähigkeit spricht (Leitungsmechanismus 2 in Kapitel 5.21). Man hat sich also vorzustellen, daß sich der Metallfilm wie ein Halbleiter mit einer verbotenen Zone der Breite 0,01 eV verhält. Offensichtlich wird bei den ultradünnen Nickelfilmen die Überlappung des s- und d-Bandes (70) aufgehoben. Ein solcher Effekt könnte auf folgende Weise zustande kommen:

1. Bei hinreichend kleinen Kristallitgrößen läßt sich experimentell nachweisen, daß die Gitterkonstante mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Ein solcher Anstieg wird z. B. bei dünnen Goldfilmen bereits bei Schichtdicken unterhalb 100 Å deutlich sichtbar (71). Es wäre nun denkbar, daß durch diese Gitteraufweitung die Wechselwirkung der Metallatome im Kristallverband und damit die Bandüberlappung stark reduziert wird (72).
2. Eine Aufhebung der Bandüberlappung ist auch möglich, wenn die Filmdicke die gleiche Größenordnung wie die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen besitzt. Dieser Fall, in der englischsprachigen Literatur als 'quantum size effect' bezeichnet (73 - 75), wird im folgenden Abschnitt noch ausführlich diskutiert.

5.23 Einfluß der Gasadsorption auf den Feldeffekt

Aus dem letzten Kapitel geht hervor, daß die ultradünnen Nickelfilme halbleiterähnliche Eigenschaften aufweisen. Deshalb sollte sich eine Gasbelegung nicht nur in einer für dicke Metallfilme typischen Streuung der Leitungselektronen (65), sondern ähnlich wie im Fall der Germaniumfilme (vergl. Abschnitt 4.4) auch in einer Änderung der Elektronendichte äußern. Es ist also ein starker Einfluß der Gasbelegung auf die Gestalt der Feldeffektkurven zu erwarten.

Um dies zu untersuchen, wurden die Nickelfilme schrittweise mit Kohlenmonoxid belegt. Abb. 27 zeigt drei Feldeffektkurven, die für den Nickelfilm Nr. 2 bei drei verschiedenen Belegungen aufgenommen wurden ($E = 8,8 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$). Die Abbildung scheint anzudeuten, daß durch die Belegung im wesentlichen die Feldeffektbeweglichkeit abnimmt, während die Lage des Minimums konstant bleibt. Bei genauerer Auswertung aller vorliegenden Oszillogramme stellt man jedoch eine oszillatorische Abhängigkeit von der Belegung fest. Das ist in Abb. 28 für die Endsteigung μ_{max} und in Abb. 29 für die Lage des Minimums ΔQ_{min} dargestellt. Die Oszillationen werden besonders deutlich, wenn man die Belegung in einer logarithmischen Skala aufträgt. Der Vergleich zwischen Abb. 28 und 29 zeigt, daß Minima und Maxima bezüglich der Lage auf der n-Achse zusammenfallen. Allerdings liegen die den Extremwerten zuzuordnenden Belegungswerte aufgrund der logarithmischen Auftragung nicht äquidistant.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit sind die Belegungsversuche an vier verschiedenen Nickelfilmen (Nr. 2, 4, 5 und 6) etwa gleichen Widerstandes ($R = 600 \text{ k}\Omega \pm 20 \text{ k}\Omega$) wiederholt worden. Im Rahmen des durch apparative Anordnung und begrenzte Ablesegenauigkeit bestimmten Fehlers sind die Ergebnisse erstaunlich gut reproduzierbar.

Zur Deutung dieses Befundes liegt es nahe, wieder den bereits Ende vorigen Abschnittes erwähnten 'quantum size effect' heran-

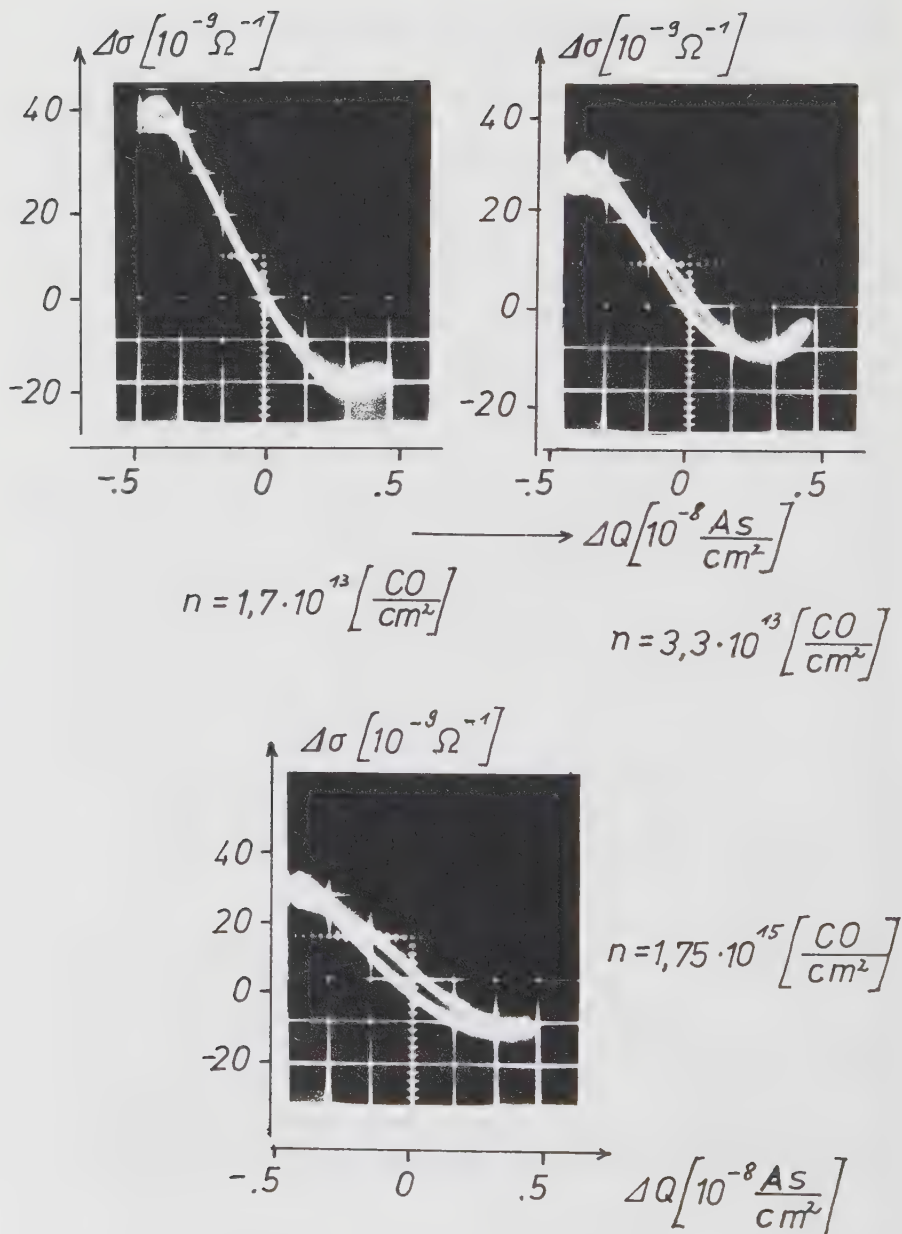


Abb.27 Feldeffektkurven des Nickelfilms Nr. 2
bei drei verschiedenen CO-Belegungen.

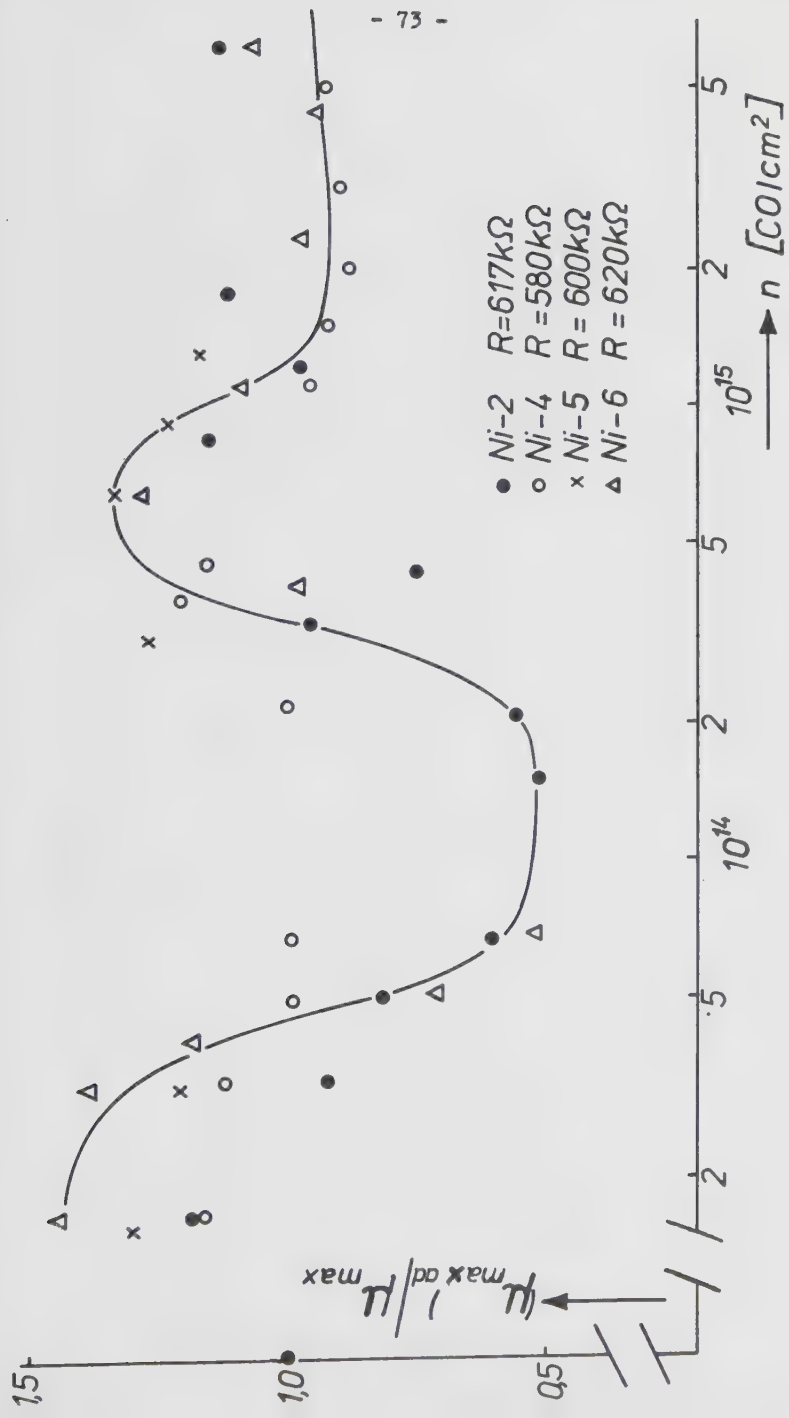


Abb.28 μ_{max} als Funktion der CO-Belegung n für vier Nickelfilme

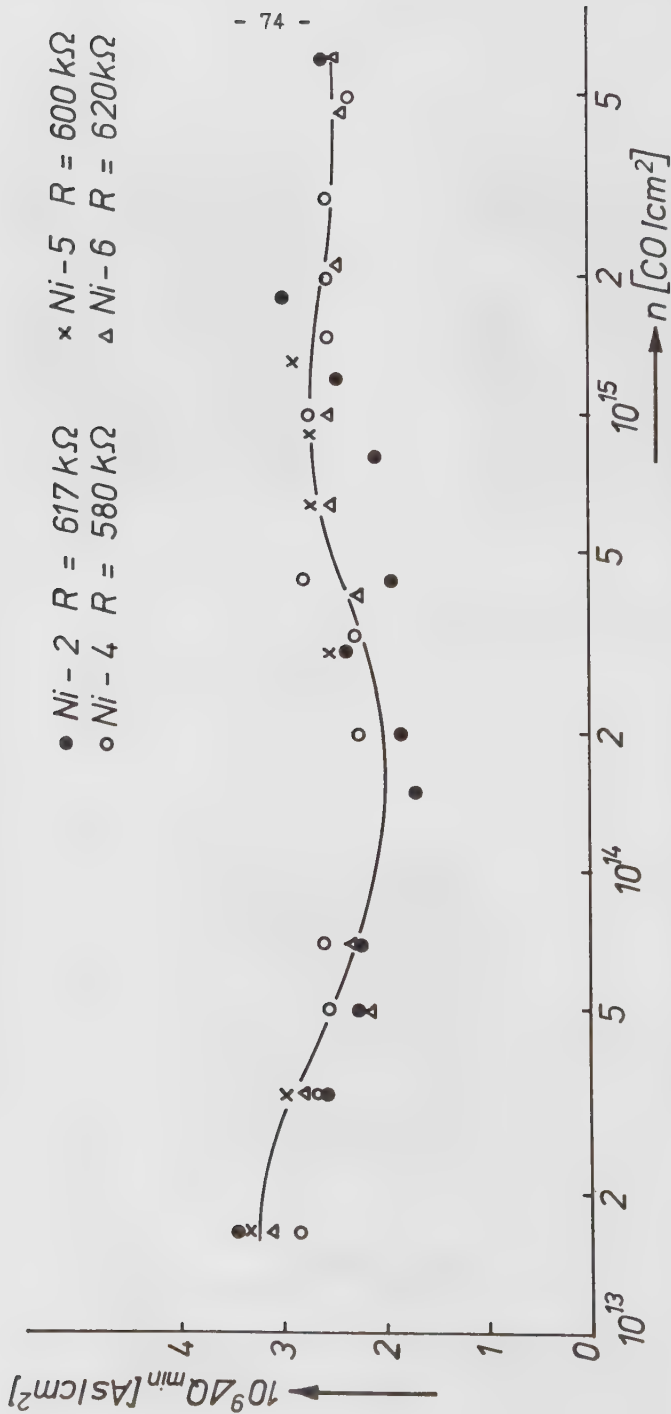


Abb. 29 Abhängigkeit von $\Delta Q_{\min}$ von der CO-Belegung n für vier Nickelfilme

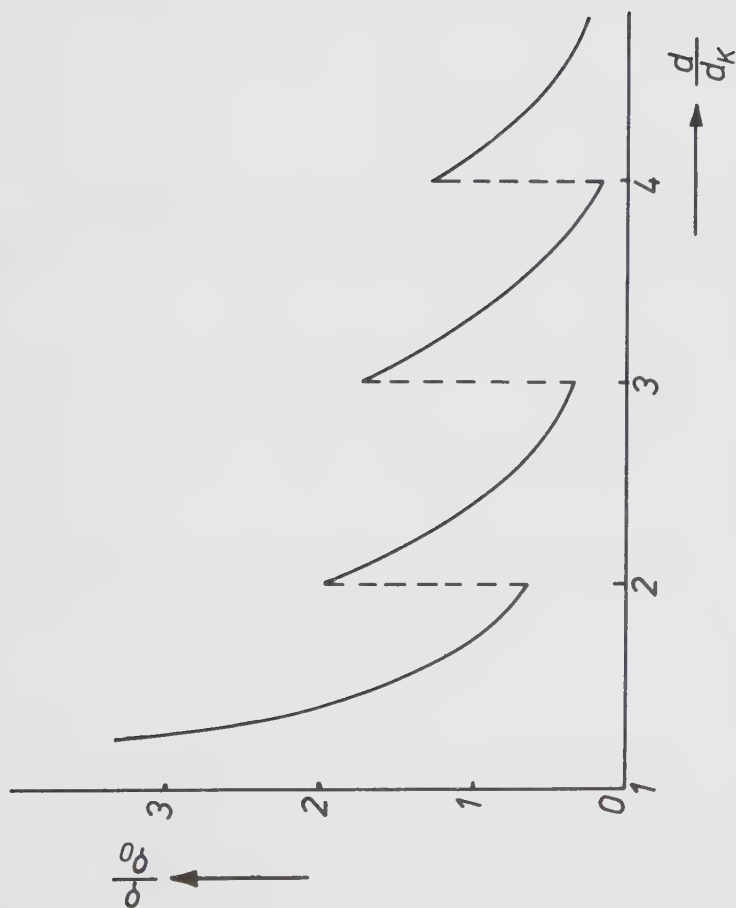


Abb. 30 Abhängigkeit des spez. Widerstands ρ_{sp} von $\frac{d}{d_k}$ nach (75)

zuziehen. Nach der Theorie von Sandomirskij (73) sollten die elektrischen Größen wie Widerstand, Halleffekt oder Feldeffektbeweglichkeit bei bestimmten Schichtdicken Diskontinuitäten aufweisen. So ergibt sich z. B. für die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes der in Abb. 30 schematisch gezeigte Zusammenhang. d_k bedeutet eine kritische Schichtdicke, die durch

$$d_k = \sqrt{\frac{\pi \hbar}{2m_e \epsilon_F}} \quad (37)$$

gegeben ist, wobei m_e die effektive Masse der quasi-freien Elektronen und ϵ_F die Fermienergie bedeuten. Ähnliche Oszillationen mit der Schichtdicke sind auch für die charakteristischen Parameter des Feldeffekts zu erwarten (73).

Bei der Diskussion der Abb. 28 und 29 muß man berücksichtigen, daß die Belegungsversuche an ein- und demselben Film ausgeführt werden. In diesem Fall ist die Schichtdicke konstant zu setzen, während sich d_k gemäß Gl.(37) über ϵ_F und damit über die Dichte der quasi-freien Elektronen mit der Belegung ändert. Es ergeben sich dann, analog zu Abb. 30, Oszillationen mit zunehmender Belegung.

Allerdings ist anzumerken, daß die geschilderte Theorie bisher nur an Bi-Filmen und bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen experimentell überprüft wurde (75). Nach unserem Wissen existieren bisher keinerlei entsprechende Messungen an Metallen wie Nickel, die im kompakten Zustand eine relativ starke Bandüberlappung aufweisen. Außerdem ist für Messungen, die bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, die Bedingung $\Delta E > kT$ nicht mehr erfüllt, was sich in einer starken Dämpfung der Oszillationen auswirken sollte. Andererseits wurde eine ähnliche Belegungsabhängigkeit auch für den Halleffekt und den Magnetowiderstand experimentell von Schneck (76) eindeutig nachgewiesen. Dieser Autor fand sogar die theoretisch zu erwartende Oszillation des Halleffektes mit zunehmender Schichtdicke. Eine in sich konsistente theoretische Deutung aller Effekte ist also beim jetzigen Stand der Messungen nicht möglich.

5.24 Einfluß der Gasadsorption auf das Widerstandsverhalten

Um das Problem der Metall-Gas-Wechselwirkung einer weiteren Klärung zuzuführen, werden an den Nickelfilmen zusätzlich Widerstandsmessungen bei abgeschaltetem Querfeld in Abhängigkeit von der Belegung durchgeführt. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit werden die Widerstandswerte nicht oszillographisch, sondern mit Hilfe einer sehr empfindlichen Kompensationseinrichtung ermittelt. Das für das Beispiel des Films Nr. 7 erhaltene Ergebnis zeigt Abb. 31. Qualitativ erhält man den gleichen Kurvenverlauf, der bereits früher von anderen Autoren für dickere Nickelfilme erhalten wurde (10, 77). Die Kurve steigt zunächst nahezu linear an, erreicht dann ein Maximum und mündet nach leichtem Abfallen in einen Sättigungswert ein. Die Kurve besitzt im wesentlichen zwei charakteristische Kenngrößen: die Anfangssteigung und den Maximalwert der Widerstandsänderung. Diese Größen werden im folgenden ausgewertet und mit theoretischen Modellen verglichen, die unter der Annahme eines reinen Streueffektes bzw. einer Änderung der Elektronenanzahl in der Literatur beschrieben sind:

1. Streueffekt

Falls man davon ausgehen kann, daß der Film eine planparallele Gestalt aufweist und das Elektronengas als frei angesehen werden kann, gilt nach der Theorie von Fuchs und Sondheimer mit guter Näherung (57):

$$\varrho = \varrho_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1 - p) \right) \quad (38)$$

Diese Gleichung entspricht weitgehend der bereits verwendeten Gl.(32), wobei lediglich der charakteristische Parameter $\sin^4 \theta_0$ durch $(1 - p)$ ersetzt wird. In dieser Schreibweise bedeutet p die Zahl der spiegelnd an der Oberfläche reflektierten Elektronen. Da bei den ultradünnen Nickelfilmen sicherlich mit sehr kleinen Kristalliten gerechnet werden muß, darf die Kristallitgrenzenstreuung nicht vernachlässigt werden und Gl.(38) muß entsprechend modifiziert werden (78):

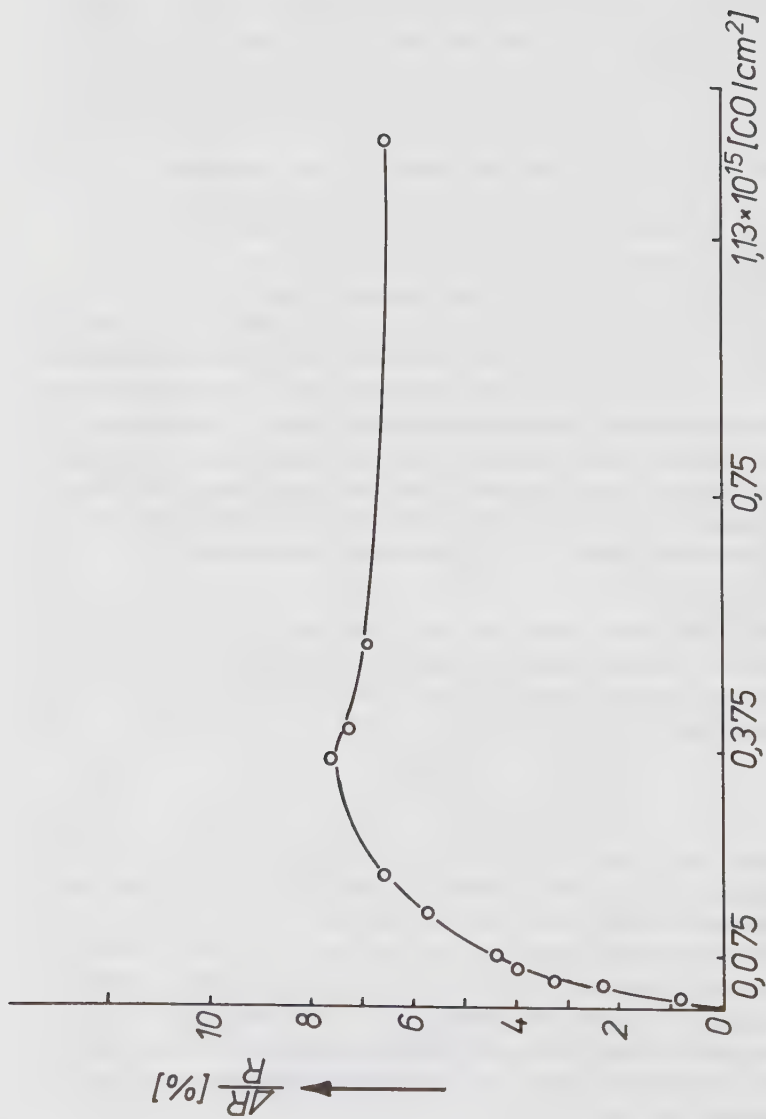


Abb. 31 Relative Widerstandsänderung des Nickelfilms Nr. 7
bei CO-Belegung

		Auswertung nach Gl.		
		(41)	(42)	(43)
$d [\text{\AA}]$	Zitat	$K_2 \rho_o l_o [10^{-27} \text{ g cm}^4]$	$\frac{3}{16} \rho_o l_o [10^{-12} \text{ g cm}^2]$	$K_3 [10^{-23} \text{ cm}^3]$
~ 10	Vorliegende Arbeit	4 900	460	7,3
52	(81)	2,8	1,3	4,0
kompaktes Material	(82)	-	1,4	-

Tab. 4: Charakteristische Konstanten für das System Ni/CO

$$\varrho = \varrho_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{l_0}{d} (1 - p) + K_1 \frac{l_0}{D} \right) \quad (39)$$

wobei K_1 eine Proportionalitätskonstante und D die mittlere Kristallitgröße bedeuten.

Bei der Streutheorie setzt man nun voraus, daß durch die adsorbierten Gasteilchen lediglich der Streuquerschnitt für die Leitungselektronen an der Filmoberfläche vergrößert wird. Das bedeutet, daß sich in Gl.(39) allein p mit der Gasbelegung ändert (79 - 80). Damit folgt aus Gl.(39) durch Differentiation nach n

$$\frac{d\varrho}{dn} = - \frac{3}{8} \frac{\varrho_0 l_0}{d} \frac{dp}{dn} \quad (40)$$

Da die Änderung von p mit n bei kleinen Belegungen linear ist, kann man schreiben

$$\left(\frac{d\varrho}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = - K_2 \frac{\varrho_0 l_0}{d} \quad (41)$$

wobei K_2 wiederum eine charakteristische Konstante bedeutet. Für den Maximalwert folgt aus Gl.(39), da p sich bei Belegung um höchstens $\Delta p = \frac{1}{2}$ ändern kann (6)

$$\Delta \varrho_{\max} = \frac{3}{16} \frac{\varrho_0 l_0}{d} \quad (42)$$

2. Änderung der Elektronendichte

Nach Suhrmann, Wedler et al. (7) läßt sich die Widerstandserhöhung auch für den Fall berechnen, daß sich aufgrund der Adsorption die Anzahl der freien Elektronen verringert. Die exakte Durchrechnung dieses Modells liefert

$$\left. \frac{d(\frac{\Delta \varrho}{\varrho})}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = \frac{K_3}{d} \quad (43)$$

mit der charakteristischen Konstanten K_3 . Gl.(43) unterscheidet sich von Gl.(41) hauptsächlich dadurch, daß jetzt relative Widerstandsänderungen ausgewertet werden.

In Tab. 4 sind die entsprechend diesen Formeln erhaltenen Meßergebnisse zusammengestellt und mit Werten verglichen, die von Wedler et al. (81) an dicken Nickelfilmen gefunden wurden. Man erkennt, daß die mit Hilfe der Gl.(41) und (42) berechneten Konstanten für die hier diskutierte Meßkurve aus Abb. 31 um mehrere Größenordnungen zu hoch ausfallen. Die Streutheorie kann die Meßergebnisse also keinesfalls erklären, vielmehr folgt aus den Zahlenwerten, daß gleichzeitig die Zahl der Elektronen stark abnehmen muß, was sich in einem Anstieg der $\rho_0 l_0$ -Werte äußert. In Übereinstimmung mit diesem Befund liefert die Auswertung nach Gl.(43) eine gute Übereinstimmung der Zahlenwerte in Spalte 5 der Tab. 4. Sie unterscheiden sich nur um den Faktor 1,8. Ein solcher Unterschied kann z. B. leicht auf die Unsicherheit der Schichtdickenbestimmung von $10 \text{ \AA}$ oder auf abweichende Struktureigenschaften der Filme zurückgeführt werden. Derartige Abweichungen in der Filmstruktur sind angesichts der Tatsache verständlich, daß die Nickelfilme in der Arbeit (81) bei 77 K aufgedampft und bei 343 K getempert wurden, während in der vorliegenden Arbeit das Aufdampfen und Tempern bei Zimmertemperatur erfolgte. Außerdem sind bei dem im Abschnitt 4.4 beschriebenen Verfahren zur Ermittlung der Belegung größere Meßfehler gerade bei kleinen Belegungen nicht auszuschließen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß in der Belegungsabhängigkeit des Widerstandes in Abb. 31 Oszillationen nicht eindeutig festzustellen sind. In Anbetracht der bei kleinen Belegungen sehr steil ansteigenden Kurve reicht die Meßgenauigkeit zum Nachweis eines solchen Effektes nicht aus.

6. Messungen an Kupfer-, Silber- und Goldfilmen

Bei diesen Messungen geht es um die Frage, ob der Feldeffekt bei anderen katalytisch interessanten Metallen ähnliche Ergebnisse bezüglich Feldeffektbeweglichkeit, Minimum der Leitfähigkeit und $\mu_{\max}$ liefert wie beim Nickel. Es ließen sich dann die Aussagen über den Leitungsmechanismus in ultradün-

nen Nickelfilmen verallgemeinern.

Abb. 32 zeigt zwei Oszillogramme von Feldeffektkurven für Kupferfilme ($E = 8,8 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$). Bei der ersten Kurve

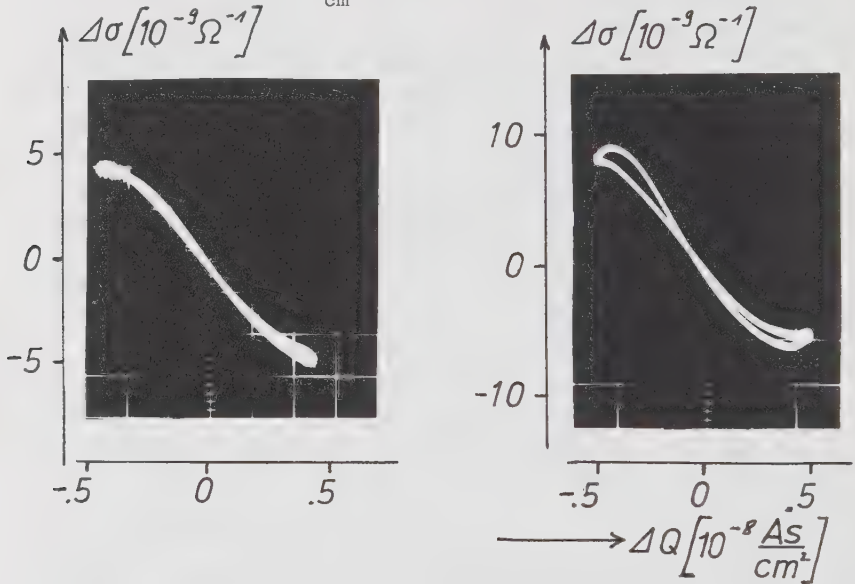


Abb.32 Feldeffektkurven von zwei Kupferfilmen

(links: Film Cu - 1, rechts: Film Cu - 2)

sieht man sofort, daß kein Leitfähigkeitsminimum erreicht worden ist (Film Cu - 1, $R = 446 \text{ k}\Omega$). Der Widerstand liegt schon so niedrig, daß die maximal verfügbare Feldstärke für die Ausbildung des Minimums nicht ausreicht.

Der Widerstand des Filmes Cu - 2 beträgt $R = 660 \text{ k}\Omega$, so daß das Minimum gerade erreicht wird. Berechnet man gemäß dem geschilderten Auswertverfahren die charakteristischen Größen der Feldeffektkurven, so erhält man die in Tab. 5 eingetragenen Zahlenwerte. Die Tabelle enthält weiterhin Werte, die aus Messungen an Silber- und Goldfilmen (siehe Abb. 33) erhalten werden.

Die Widerstände der Filme werden stets zu ca. $600 \text{ k}\Omega$ gewählt,

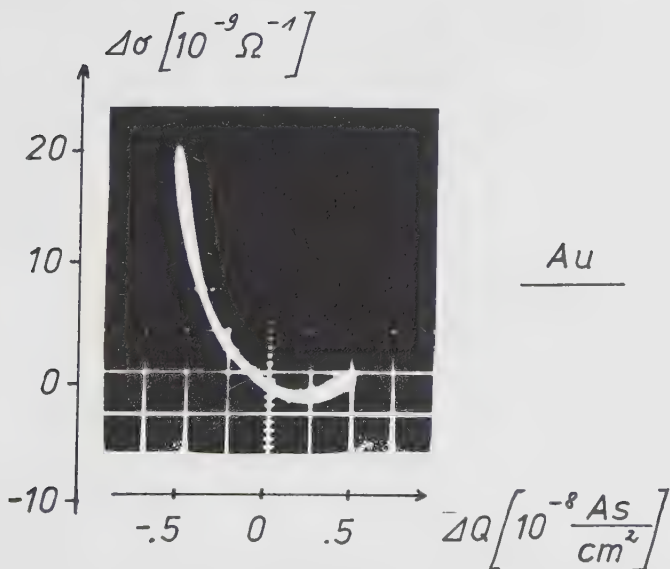
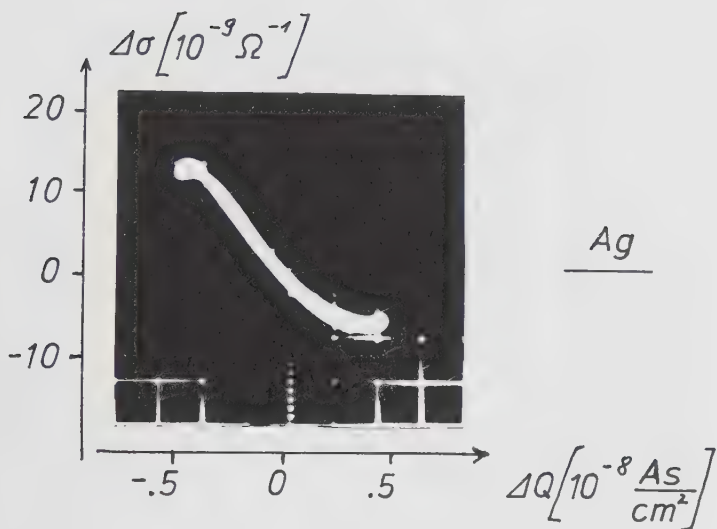


Abb.33 Feldeffektkurven für einen Silber- und Goldfilm
 ($E = 8,8 \frac{\text{kV}}{\text{cm}}$, $\nu = 1 \text{ kHz}$)

Film Nr.	Widerstand [kΩ]	μ_{PE} $\left[\frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}} \right]$	$\Delta Q_{\min}$ $\left[10^{-9} \frac{\text{As}}{\text{cm}^2} \right]$	$\mu_{\max}$ $\left[\frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}} \right]$
Cu - 1	446	138	-	140
Cu - 2	660	270	3,6	260
Ag	668	255	3,8	343
Au	712	120	2,7	930
Ni +	600	500	2,5	760

1 84 1

Tab. 5: Eigenschaften der aufgedampften Cu-, Ag- und Au-Filme

+ Mittelwert der Filme Nr. 2, 4, 5 und 6 aus Tab. 3

so daß Vergleiche mit den Nickelfilmen (siehe Tab. 3) gerechtfertigt sind. Die Schichtdicke dürfte jedoch besonders beim Silber höher liegen als beim Nickel, da Silber sehr stark zur Koagulation neigt (83).

Man erkennt aus Tab. 5, daß sich alle Metallfilme bezüglich der Feldeffektkurven ähnlich verhalten. Das überrascht vor allem für die $\Delta Q_{\min}$ -Werte. Wie in der Diskussion im Kapitel 5.21 ausführlich beschrieben ist, erhält man durch Anwendung der Gl.(14a) Ladungsträgerkonzentrationen der Größenordnung 10^{17} cm^{-3} . Auch im Fall der Silberfilme liegt diese Konzentration demnach um den Faktor 10^6 zu tief. Dieser Befund steht in einem gewissen Widerspruch zu der üblichen Vorstellung, nach der Silberfilme auf Glas aus Inseln bestehen, die zwar untereinander keinen oder nur einen schlechten elektrischen Kontakt besitzen, andererseits aber doch eine ähnliche Bandstruktur aufweisen wie im kompakten Silber. Dieser Widerspruch könnte damit zusammenhängen, daß bei einer merklichen Verringerung der Elektronendichte im Metall die Debye-Länge L_D entsprechend Gl.(21) ansteigt und so eine wesentliche Voraussetzung der Gl.(14a), nämlich die Bedingung

$$L_D \ll d$$

nicht mehr erfüllt ist.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Feldeffekt an Germanium- und ultradünnen Metallfilmen (Nickel, Kupfer, Silber und Gold) untersucht. Zu diesem Zweck ist eine Meßzelle und eine elektronische Meßanordnung aufgebaut worden, die es ermöglicht, die Filme während der Messung schrittweise mit Gas zu belegen. Ausgewertet wurden die Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE} , die Lage des Minimums ΔQ_{min} und die Maximalsteigung der Feldeffektkurven μ_{max} . Ferner wurden Widerstandsmessungen bei abgeschaltetem Querfeld durchgeführt.

Bei den Germaniumfilmen dienten als Parameter Schichtdicke (400 - 6000 Å), Temperungstemperatur (20 - 200° C), Frequenz (500 - 2500 Hz) und Belegung mit Kohlenmonoxid. Es wurde versucht, ein einheitliches Modell des Leitungsmechanismus in Halbleiterfilmen zu erstellen, das allen experimentellen Befunden Rechnung trägt. Das gelingt, wenn man annimmt, daß das Querfeld nur die Raumladungszone der Tiefe L_D (Debye-Länge) beeinflusst. L_D kann für die vorliegenden Filme stets als klein gegenüber der Schichtdicke angenommen werden. Damit läßt sich insbesondere erklären, daß ΔQ_{min} nicht von der Schichtdicke abhängt, wohl aber μ_{FE} und μ_{max} . Der Einfluß der CO-Belegung äußert sich bei großer Belegung in einem Umschlagen von p- in n-Leitung. Dies ist in Einklang mit früheren Messungen der Widerstandsänderung und des Austrittspotentials von Kruehl (38). Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Schichtdicke muß auf eine Korngrenzenstreuung zurückgeführt werden.

Die Untersuchungen der Metallfilme wurde an ultradünnen Schichten ($d \approx 10$ Å) durchgeführt, da die Feldeffektkurven nur in diesem Fall mit ausreichender Genauigkeit vermessen werden konnten. Es zeigte sich, daß in den Filmen Elektronenleitung mit stark verringerter Elektronendichte vorliegt. Bedeutsam ist das Auftreten eines negativen Widerstandstemperaturkoeffizienten und einer daraus ermittelten Aktivierungsenergie von 10 meV, was auf das Auftreten einer verbotenen

Zone im Bändermodell hindeutet. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß an ultradünnen Nickelfilmen bei der CO-Belegung Oszillationen der charakteristischen Größen des Feldeffekts auftreten. Es wird versucht, diese Ergebnisse mit Hilfe der 'quantum size effect' -Theorie von Sandomirskij (73) zu deuten. Schließlich zeigt das Widerstandsverhalten der Nickelfilme bei abgeschaltetem Feld, daß die Widerstandsänderung bei CO-Belegung bei diesen dünnen Filmen nicht mit einem Streumodell erklärt werden kann. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Feldeffektmessungen muß vielmehr angenommen werden, daß die Elektronendichte infolge der Adsorption drastisch absinkt.

Lebenslauf

- 26.03.1947 : Geboren in Suhl/Thüringen als Sohn der
Kreisangestellten Margarete Finzel
- 1953 - 1958 : Besuch der Volksschule in Coburg
- 1958 - 1967 : Besuch des Gymnasium Ernestinum in Coburg
- Juli 1967 : Reifeprüfung
- 1967 - 1969 : Wehrdienst
- Apr. 1969 : Immatrikulation an der Universität Erlangen-
Nürnberg für das Fach Physik
- Apr. 1971 : Vordiplomprüfung
- März 1972 -
- Dez. 1973 : Diplomarbeit am Institut für Physik IV
(Tandemlabor) unter der Leitung von Herrn
Priv. Doz. Dr. H. Wilsch
- Febr. 1974 : Diplom-Hauptprüfung in Physik
- März 1974 : Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden
Dissertation am Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn
Priv. Doz. Dr. P. Wißmann

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990